Zur Kenntnis des Salzfehlers von Indikatoren.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Philosophischen Fakultät der Universität

Marburg

vorgelegt von

Günther Coch

aus Stützerbach

Marburg 1930.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41554424_0156

Zur Kenntnis des Salzfehlers von Indikatoren.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Philosophischen Fakultät der Universität

Marburg

vorgelegt von

Günther Coch

aus Stützerbach

Marburg 1930.

Als Dissertation angenommen am 4.Juni 1930.

Berichterstatter: Professor Dr. A. T h i e l .

Tag der mündlichen Prüfung: 4.Juni 1930.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

I n h a l t .

	Seite
1. Einleitung	1
2. Messmethoden	
a) Absorptionsmessungen	3
b) Potentialmessungen	8
3. Material	9
4. Ergebnisse der Untersuchung:	
Einfluss von Elektrolyten auf die Grenzfarben und Umschlagsintervalle einiger Azoindikatoren	
a) Methylorange	12
b) Methylgelb	29
c) Methylrot	31
d) Messungen an Azobenzol-p-sulfosäure	40
5. Chemische Reaktionen und Löslichkeitsbeeinflussungen	41
6. Diskussion der Messergebnisse	
A. Uebersicht	43
B. Versuch einer Deutung	
a) Grenzfarbenveränderungen	44
b) Halbwertstufenverschiebungen	48
7. Praktische Folgerungen	52

1. Einleitung.

Neutralsalzwirkungen sind schon lange bekannt und häufig Gegenstand eingehenden Studiums gewesen, ohne dass es bisher gelungen wäre, eine Theorie zu schaffen, die alle auf verschiedensten Gebieten gewonnenen Resultate von einem gemeinsamen Gesichtspunkt aus zu betrachten gestattet. Dass die klassische Dissoziationstheorie von Sv. Arrhenius nicht ausreichte, diese Erscheinungen zu erklären, zeigte sich sehr bald, und auch die Versuche, diese Theorie durch Hilfshypothesen zu retten, mussten aufgegeben werden. Durch die neuere Theorie der starken Elektrolyte ist nun der Anfang dazu gemacht worden, den Zustand der Lösungen bis zu höheren Konzentrationen hinauf durch physikalische Daten darzustellen. Diese Theorie macht den Einfluss Coulombscher Kräfte zwischen den Ionen der Elektrolyte, die als vollkommen gespalten anzusehen sind, für die Abweichungen vom Konzentrationswirkungsgesetz verantwortlich und sucht den Zusammenhang zwischen aktiven Massen und Konzentrationen aus physikalischen Grössen abzuleiten. Sie ist jedoch noch nicht genügend ausgebaut, und die zur Berechnung erforderlichen Daten sind teils überhaupt noch nicht, teils mit zu geringer Sicherheit bekannt, als dass die hier behandelten Fragen schon einwandfrei zu lösen wären. Die zunächst auf rein theoretischer Grundlage entstandenen Berechnungen sind deshalb einer experimentellen Ueberprüfung nur in bescheidenem Umfang zugänglich. Empirisch gefundene Gesetzmässigkeiten (1) entbehren andererseits der theoretischen Deutung.

Die ersten Angaben über Farbveränderungen von Indikatoren durch Neutralsalze liegen nur als gelegentliche Beobachtungen vor (2), die nach dem Stand der damaligen Kenntnisse nicht auf gemeinschaftlicher Grundlage gedeutet werden konnten. Erst v. Szyszkowski (3) befasste sich systematisch mit der Erforschung der Neutralsalzwirkung, und zwar untersuchte er das System: Methylorange-Kohlensäure-Alkalichlorid bezw. Alkalinitrat. Da er eine Beeinflussung der Indikatorempfindlichkeit durch die Salze, mit der er nach Untersuchungen von E. Salm (4) und be-

---

1) s.z.B. das Neutralsalzwirkungsgesetz von Grube und Schmidt, Z.f.phys.Ch. 119,19 (1926).
2) s.die Zusammenstellung in A. Thiel: Stand der Indikatorenfrage. Sammlg.chem.u.chem.-techn.Vorträge 16(1911).
3) Z.f.phys.Ch. 78,426 (1912).
4) Z.f.El. 12,99 (1906).

sonders von S.P.L. S ö r e n s e n (1) hätte rechnen müssen, unberücksichtigt liess, sind die aus seinen Messungen errechneten Dissoziationskonstanten der Kohlensäure falsch (2). Unter Berücksichtigung des von S a l m und S ö r e n s e n gefundenen Einflusses sind dann noch eine ganze Reihe von Arbeiten auf diesem Gebiet erschienen, die aber zum grössten Teil nur den Anforderungen der Maßanalyse gerecht werden wollen und daher nur Korrektionszahlen für den praktischen "Salzfehler" an den verschiedensten Indikatoren bestimmen, um Anhaltspunkte für entstehende Fehler bei Titrationen zu gewinnen (3). Dementsprechend wurde dort auf die Untersuchung des Salzeinflusses auf die vollständig umgewandelten Indikatorformen verzichtet und die Messung mit der üblichen kolorimetrischen Methode ausgeführt. A. T h i e l und seine Mitarbeiter (4) haben nun in ihren Arbeiten zeigen können, wie wichtig die Aufnahme spektraler Absorptionskurven zur Beurteilung von Farben und Farbzuständen ist. Durch die Photometrie mit spektral zerlegtem Licht war es ihnen möglich, anomales Verhalten von Indikatoren, das bei Untersuchungen mit der einfachen kolorimetrischen Methode der Beobachtung entgangen wäre, nachzuweisen. Sie fanden, dass konzentrierte Säuren Intensitätssteigerung der Banden der roten Azoindikatorformen hervorrufen derart, dass die entstehenden Absorptionskurven nicht mehr durch die für die normalen Isobathmen typischen isosbestischen Punkte hindurchgehen. Die modifizierte Ostwaldsche Theorie der Indikatoren kann also auf diese Lösungen nicht mehr angewandt werden, und das Beersche Gesetz in seiner einfachen Form hat hier keine Gültigkeit mehr. Die von A. T h i e l ausgesprochene Vermutung, dass es sich bei diesen Anomalien um eine Art Salzfehler handelt, wurde von H. v. H a l b a n (5) und seinen Mitarbeitern durch verschiedene Untersuchungen an Nitrophenolaten und Nitraten in Gegenwart von Neutralsalzen bestätigt. Nach ihren Messungen ist der optische Einfluss von Salzen und Natronlauge in genügend hohen Konzentrationen auf diese Stoffe recht erheblich.

Es ergibt sich also für die vorliegende Arbeit die Forderung, die einzelnen möglichen Einflüsse von Neutral-

---

1) Biochem.Ztschr. 21,131 (1909).
2) E. G ü n t e l b e r g u. E. S c h i ö d t , Z.f.phys.Ch. 135,408 (1928).
3) s.Literaturangabe in J.M. K o l t h o f f : Der Gebrauch von Farbindikatoren. 3.Aufl. 1926 S.181.
4) A.T h i e l, A.D a s s l e r u. F. W ü l f k e n : Fortschritte der Chmie, Physik und phys.Chemie. Bd.18,3 (1924)
5) H.v. H a l b a n u. L. E b e r t , Z.f.Phys.Ch.112,321 (1924). H.v. H a l b a n u. J. E i s e n b r a n d , ebd. 132,401; 433 (1928). J. E i s e n b r a n d u. H. v. H a l b a n , ebd. 146,101 u.111 (1930).

salzen auf die Indikatorfarben - es sollen hier die Azoindikatoren herausgegriffen werden - voneinander zu trennen und quantitativ zu erfassen. Zu diesem Zweck war es nötig, die spektralen Absorptionskurven der Grenzformen und die ihrer Mischungen bei verschiedenem Elektrolytgehalt aufzunehmen. Da ausser mit einer Empfindlichkeitsänderung des Indikators mit einer Verschiebung der Wasserstoffionenaktivität zu rechnen ist, die den ersten Einfluss überlagert, mussten entsprechende Messungen von a $_{H_3O}$ vorgenommen werden, um beide Effekte voneinander trennen zu können.

2. Messmethoden.

a) Absorptionsmessungen.

Zur Messung der Extinktionskoeffizienten wurde eine photoelektrische Einzellenapparatur nach H. v. H a l b a n (1) verwandt, die auch im hiesigen Institut schon gelegentlich benutzt wurde. Nähere Angaben über die Anordnung und bisher gesammelten Erfahrungen finden sich ausser bei H.v. H a l b a n in den Marburger Dissertationen von Leopold J u n g f e r (1923), Eckhart V o g t (1924) und Otto P e t e r (1927).

Obwohl von vornherein klar war, dass sich die Messungen vor allem auf das sichtbare Gebiet des Spektrums zu erstrecken hätten, wurde doch auf die Benutzung des für dieses Gebiet am meisten verwendeten Instrumentes, des Spektralphotometers, verzichtet, da hier die Messgenauigkeit gerade in einem für die Untersuchung der Azoindikatoren sehr wichtigen Spektralbereich, etwa zwischen 450 und 480 mμ, verhältnismässig klein ist, sodass geringe Einflüsse der Salze auf die Grenzkurven der Indikatoren der Beobachtung völlig entgehen können. Schliesslich war durch die photoelektrische Anordnung die Möglichkeit gegeben, kleine Absorptionsdifferenzen direkt zu messen. Aus diesem Grunde ist sie zur Untersuchung der Neutralsalzwirkungen ganz besonders geeignet trotz der schwierigen und für Serienmessungen recht zeitraubenden Handhabung der Apparatur. Man kann bis zu sehr viel kleineren Werten von E (= log J_0/J) heruntergehen, als es für gleiche Messgenauigkeit mit dem Spektralphotometer nach König-Martens möglich ist. Das ist von Wichtigkeit für die vielen Fälle, in denen Indikatoren durch zugefügte Salze leicht ausgeflockt werden, in denen man also eine gewisse obere Grenze entweder der Indikator- oder der Salzkonzentration nicht überschreiten kann. Während man bei Verwendung

---

1) Z.f.phys.Ch. 96,233 (1920).

eines Spektralphotometers bereits einen Ausgleich durch Vergrösserung der Schichtdicken schaffen muss, um mit genügender Genauigkeit Messungen ausführen zu können, ist dies für die photoelektrische Messmethode noch nicht nötig. Mit Erhöhung der Schichtdicken vergrössern sich aber bekanntlich auch die Fehler, die durch geringe Verunreinigungen der Lösungen, mit denen man selbst bei sauberstem Arbeiten rechnen muss, hervorgerufen werden, sowie die Fehler, die von Reflexionsänderungen herrühren. Abgesehen hiervon ist grösserer Materialverlust damit verknüpft.

Für die Messungen im sichtbaren Gebiet wurden die Quarzprismen der beiden hintereinander angebrachten Monochromatoren (1) gegen Glasoptiken vertauscht, um grössere Dispersion und damit reineres Licht zu erzielen. Beide Zerleger wurden auf einer gemeinsamen eisernen Platte festgeschraubt, um geringe Bewegungen derselben gegeneinander auszuschliessen. Die Eisenplatte ruhte auf einer Filzdecke. Als Lichtquelle für ein kontinuierliches Spektrum wurde eine 30-Watt-Nitralampe (8 Volt) gebraucht, deren Leuchtdraht, zu einer schmalen kurzen Spirale aufgerollt, parallel zum Eintrittsspalt so aufgestellt wurde, dass sein Bild diesen gerade überleuchtete. So konnte maximale Flächenhelligkeit erzielt werden, dagegen musste man den Uebelstand in Kauf nehmen, dass eine leichte Verschiebung der Lampe genügte, das auf die Zelle fallende Licht stark zu schwächen. Deshalb wurde die Lampe vor jeder Messreihe neu zentriert. Da sich ferner ergab, dass sich die Eichung des Vorzerlegers mit der Stellung der Lampe ein wenig veränderte, musste vor jeder Messung eine kleine Korrektion der Einstelltrommel vorgenommen werden, um maximalen Photostrom zu erhalten.

Trotz der sehr viel höheren Empfindlichkeit der Kaliumzelle im sichtbaren Gebiet wurde eine Natriumzelle verwandt, um die von E. V o g t (2) beschriebenen Fehlerquellen nach Möglichkeit auszuschalten, die durch den steilen Verlauf der Empfindlichkeitskurve der Kaliumzelle leicht hätten auftreten können. Zudem waren auch Messungen oberhalb der Verwendbarkeitsgrenze der Natriumzelle nicht nötig. Von etwa 560 mμ ab ist sie schon recht unempfindlich, daher sind die bei 560 und 578 mμ ausgeführten Messungen nicht so genau wie etwa zwischen 436 und 546 mμ . Wird auf die Messungen in diesem Gebiet besonderer Wert gelegt, so dürfte die Kaliumzelle trotz der steil verlaufenden Empfindlichkeitskurve zu empfehlen sein, da ihre grössere Empfindlichkeit mit engeren Spalten und dementsprechend grösserer Lichtreinheit zu messen gestattet. Von ihrer Verwendung wurde auch deshalb für die vorliegenden Untersuchungen abgesehen, weil

---

1) von der Firma C. Leiss, Berlin-Steglitz.
2) Sitz.-Ber.d.Ges.zur Beförderung d.gesamten Naturwissenschaften in Marburg 63,5 (1928).

durch abwechselndes Einsetzen der beiden Zellen, die vor der Messung immer erst geraume Zeit mit der Vorspannung belastet werden müssen - falls man mit der Zellspannung nicht sehr wesentlich unter der Dunkelentladespannung bleibt - , die Dauer der Messungen unnötig verlängert worden wäre. Eine einfache Einrichtung, die es gestattet, abwechselnd die eine oder andere Zelle in den Strahlengang zu bringen, ohne die Vorspannung abnehmen und den Deckel des Kastens öffnen zu müssen, könnte diesem Uebelstand nötigenfalls abhelfen.

Um bei möglichst kleinen Spaltbreiten möglichst grosse Photoströme zu erhalten, war es nötig, mit der Zellspannung bis nahe an die Glimmentladespannung heranzugehen (ca. 132 Volt). Dabei zeigt die Zelle aber keine Proportionalität mehr zwischen Lichtintensität und Photostrom, wie mit Hilfe eines rotierenden Sektors leicht nachgewiesen werden konnte. Die Resultate fallen immer zu klein aus, und zwar wachsen die Abweichungen vom richtigen Wert mit steigenden Werten der Gesamtabsorption sowie mit zunehmenden Lichtintensitäten und abnehmender Messgeschwindigkeit. Bei genügend langer Dauer zwischen zwei Ablesungen (etwa 3 bis 5 Minuten) bleiben sie konstant und halten sich im allgemeinen in den Grenzen von 2 bis 4 %. Aus diesem Grunde wurde ein Sektor benutzt, der vor den Monochromatoren angebracht war. Eine rasche orientierende Messung ohne Sektor gestattete, dessen Ausschnitt etwa auf die zu messende Absorption einzustellen. Darauf wurde die eigentliche Messung vorgenommen, indem abwechselnd die Lösung bei vollem Lichtdurchlass und das Lösungsmittel bei laufendem Sektor photometriert wurden.

In sehr vielen Fällen konnte einfacher so vorgegangen werden, dass Lösungen mit gleichen Absorptionskurven gegeneinander photometriert und so nur Differenzen gemessen wurden. Der Vorteil dieses Verfahrens liegt darin, dass die lästige Benutzung des Sektors wegfällt und eine evtl. geringe Aenderung der Eichung unberücksichtigt bleiben darf. Auf diese Weise wurden sämtliche Grenzkurven bestimmt, indem die Absorptionsunterschiede der entsprechenden salzhaltigen gegen die salzfreien Grenzkurven gemessen wurden, deren Kurven durch mehrere Einzelmessungen festgelegt waren. Sämtliche Isobathmen von Methylorange bei Anwesenheit von Kochsalz und Natriumsulfat wurden ebenfalls durch Vergleichsmessungen mit ähnlichen salzfreien Lösungen, deren Stufen genau bestimmt waren, gemessen.

Die Beobachtung H. v. H a l b a n s , dass die Zelle vor dem Messen erst längere Zeit vorbelichtet ("ermüdet") werden müsste, konnte nicht bestätigt werden. Offenbar liegt dies daran, dass er beim Messen im Ultraviolett mit der Quecksilberlampe grössere Photoströme erhielt. Es konnte in allen Fällen 5 Minuten nach Zünden der Lampe gemessen werden, wenn nur die Zellspannung ein bis zwei Stunden vorher angelegt war. Andernfalls nimmt die Empfindlichkeit der Zelle

allerdings rasch ab und stellt sich erst sehr allmählich auf einen konstanten Wert ein. Auch zeigte es sich, dass es zweckmässig ist, die Zellspannung nach und nach auf die gewünschte Höhe zu bringen, weil dadurch Glimmentladungen leichter vermieden werden. Die Zelle war durch einen Widerstand von 1 Megohm gesichert (Dralowid-Konstant).

Der zur Kompensation erforderliche Strom wurde einer Batterie aus 8 grösseren Zellen entnommen, deren Spannung von 4 zu 4 Volt abgegriffen werden konnte, und durch Schieberwiderstände von 6000 Ohm reguliert. Der Messbereich des Voltmeters betrug 3 Volt und konnte durch einen Stöpselrheostaten weitgehend vergrössert werden. Seine Skala war in 150 Teile geteilt, die 0,1 Skalenteile zu schätzen gestattete. Zur Schwächung des Kompensationsstromes, dessen Spannung etwa zwischen 4 und 10 Volt variiert wurde, diente ein Bernsteinwiderstand von $1{,}2 \cdot 10^{11}$ Ohm. Die Photoströme betrugen also im allgemeinen ca 3 bis $8 \cdot 10^{-11}$ Amp. Dementsprechend wurde die Empfindlichkeit des Elektrometers etwa in den Grenzen zwischen 0,02 und 0,08 Volt pro Skalenteil verändert und der jeweiligen Empfindlichkeit des Voltmeters, d.h. der Grösse des Photostromes, angeglichen. Wird die Batterie, die den Strom für die Nitralampe liefert, nicht anderweitig gebraucht und ist ihre Kapazität gross genug, um eine Belastung mit 4 Amp. über viele Stunden ohne merklichen Spannungsabfall zu vertragen, so kann man leicht erreichen, dass die Abweichungen vom Mittelwert mehrerer rasch hintereinander ausgeführter Messungen 0,2 % nicht überschreiten, solange die zu messende Absorption wenigstens 0,4 ist (entsprechend einer Lichtschwächung von 60 %). Die Genauigkeit der Methode konnte aber nicht ganz ausgenützt werden, da die optische Einstellung zuweilen kleine Aenderungen erfuhr, die wohl auf eine nicht ganz präzise Schraubenführung der Skalatrommel zurückzuführen war. Doch überschreiten die dadurch bedingten Fehler 1 % im allgemeinen nur bei Messungen an sehr steil verlaufenden Absorptionskurven im Gebiet kleinster Dispersion, etwa zwischen 546 und 578 mμ. Hier schwanken die gemessenen Werte so stark mit der Trommelstellung, dass die Messung einer salzfreien 0,1 n-salzsäurehaltigen Methylorangelösung bei 546 mμ, deren Extinktionskoeffizient vorher mittels Quecksilberlampe genau bestimmt war, dazu benutzt werden konnte, die Grösse einer evtl. Skalenverschiebung zu ermitteln, und ihre Eichung entsprechend zu korrigieren. So brauchte also nur noch in allen den Fällen, in denen bei Absolutmessungen eine Gesamtabsorption von 0,3 nicht erreicht werden konnte, mit einem Messfehler von mehr als 1 % gerechnet zu werden. Dies war bei den meisten Messungen bei 578 mμ wegen zu geringer Empfindlichkeit der Zelle der Fall, und ferner an Stellen kleiner Extinktion bei geringer Indikatorlöslichkeit.

Wegen der nach längeren Wellen zu abfallenden Empfindlichkeit der Zelle war es leider nicht möglich, die

Spalte entsprechend der abnehmenden Dispersion zu verringern. Der Eintrittsspalt des Vorzerlegers war bei sämtlichen Messungen auf 0,08 bis 0,1 mm eingestellt. Der Eintritts- und Austrittsspalt des Hauptzerlegers war bei 420 mμ 0,3 mm, bei allen übrigen Wellenlängen 0,22 mm breit. Der Eintrittsspalt des Hauptzerlegers diente zugleich als Austrittsspalt für den Vorzerleger. Die Breite des Spektrums zwischen 436 und 546 mμ war beim Vorzerleger etwa 5,2, beim Hauptzerleger 10,2 mm, zwischen 546 und 578 mμ resp. 1,0 und 1,9 mm. Die hierdurch bedingte Lichtunreinheit beträgt bei λ = 436 mμ etwa 2 mμ, bei 500: 2,5 mμ und bei 560: 3,7 mμ. Mag auch die wirkliche Lichtunreinheit, die sich leider nicht einwandfrei bestimmen lässt, um einen geringen Betrag grösser sein, der durch die Breite des Eintrittsspaltes bedingt ist, so ist andererseits zu bedenken, dass bei doppelter Zerlegung die Intensität des unreinen Lichtes, das auf die Zelle fällt, von der eingestellten Wellenlänge aus nach beiden Seiten hin sehr viel rascher abnimmt als bei einfacher Zerlegung, sodass nur ein kleinerer Teil des Nebenlichtes einen Einfluss auf die Messungen ausüben kann als dort.

Alle Messungen von Isobathmen der Umschlagsgebiete wurden bei einer Temperatur von 19 ± 2° C ausgeführt. War sie höher, so wurden nur Grenzkurven aufgenommen und die Messung derselben später wiederholt. Dabei konnte eine Temperaturabhängigkeit nicht festgestellt werden.

Die Schichtdicke betrug meistens 5 cm, nur selten wurde mit 2 oder 12 cm gemessen, um einerseits möglichst nicht bis zu Indikatorkonzentrationen nahe der Löslichkeitsgrenze hinaufgehen zu müssen und andererseits die zufälligen Messfehler nach Möglichkeit gering zu halten. In einigen Fällen, zumal bei den gelben Grenzfarben, konnte die Löslichkeitsgrenze überschritten werden, wenn die Ausflokkungsgeschwindigkeit nur gering war. Darauf soll bei Besprechung der Messungen solcher Lösungen später eingegangen werden.

Der Sektor wurde in den Grenzen von etwa 10 bis 50% Lichtdurchlass benutzt. Bei Annahme eines konstanten Einstellfehlers(1) (± 0,1 Teilstrich) errechnet sich ein Minimum des entstehenden prozentualen Messfehlers für einen Lichtdurchlass von 36,8 % (E = 0,434). Er beträgt hier (2) ∓ 0,14 % und hat in den verwendeten Grenzen seinen höchsten Wert mit ∓ 0,2 % (bei 10 % Lichtdurchlass).

---

1) H.v. H a l b a n , Z.f.phys.Ch. 112,333 (1924).
2) je 10 Skalenteile entsprachen einem wirksamen Oeffnungswinkel von 18 Bogengrad.

b) Potentialmessungen.

Zur Bestimmung der Wasserstoffionenaktivität wurden nach der Kompensationsmethode Potentialmessungen ausgeführt. Die Apparatur gestattete, elektromotorische Kräfte auf 0,1 mV genau zu messen (1). Die Anordnung der stromliefernden Kette war folgende:

− Pt H_2	Elektrolyt unbekannter $a_{H_3O^+}$	Zwischenlösung: 1,75 oder 3,5 n-KCl	1 n-KCl, Hg_2Cl_2 gesättigt	Hg +

Zur Ausschaltung der bei höheren Salzkonzentrationen zum Teil recht erheblichen Diffusionspotentiale wurde das von N. B j e r r u m (2) angegebene Verfahren verwendet: Messung des Potentials mit 1,75 n-KCl, danach mit 3,5 n-KCl als Zwischenlösung und Extrapolation um den so erhaltenen Differenzwert über den letztgefundenen hinaus. Dieses Verfahren ist für konzentrierte Lösungen der Art, wie ich sie benutzt habe, vielleicht nicht ganz richtig, da es für verdünntere Lösungen von B j e r r u m ausgearbeitet wurde, doch gibt es vorläufig keine einwandfreiere Möglichkeit, Diffusionspotentiale zu erfassen. Die H e n d e r s o n - (3)
sche Formel gilt, streng genommen, auch nur für verdünntere Lösungen und für den Fall, dass der Uebergang von einer Lösung zur andern durch eine kontinuierliche Reihe von Mischungen der aneinandergrenzenden Lösungen vermittelt wird. Andere Formeln sind nur für spezielle Fälle anwendbar.

Die Temperatur der Kalomelelektrode betrug bei allen Messungen 18±0,2° C, die der Wasserstoffelektrode etwa 18±0,5° C. Die Ableitungsrohre beider Elektroden tauchten in Bechergläschen mit der Elektrodenfüllung, zwischen denen die Verbindung durch dünne Heberröhrchen hergestellt wurde. Diese waren mit je einer der beiden Zwischenlösungen gefüllt und an beiden Röhrenenden mit Wattestopfen verschlossen, sodass die Zwischenlösungen sehr rasch ausgewechselt werden konnten. Das erwies sich für die Reproduzierbarkeit der Einstellung als wichtig, weil so die Beschaffenheit der Grenzfläche am ehesten die gleiche war. Einige Salzlösungen diffundierten sehr rasch, und dementsprechend änderte sich die Potentialeinstellung. Da die Geschwindigkeit der Diffusion bei der einen Zwischenlösung meist grösser war

---

1) Die ausführliche Beschreibung der Messanordnung erfolgt in der demnächst erscheinenden Dissertation von G. Schulz.
2) Z.f.phys.Ch. 53,428 (1905).
3) Z.f.phys.Ch. 63,325 (1908).

als bei der anderen, konnte sich der entstehende Fehler bei langsamem Arbeiten verdoppeln. Die Messungen wurden deshalb noch ein zweites und drittes Mal sofort nach Neufüllen und Einsetzen der Heber sehr rasch wiederholt und waren auf diese Weise gut reproduzierbar, sodass im allgemeinen bei Wiederholung der ganzen Messung mit neuer Elektrodenfüllung die Abweichungen vom zuerst gemessenen Wert den Betrag von 0,5 mV entsprechend 0,01 Stufen nicht überschritten.

Die Lösungen wurden bei gewöhnlichem Druck mit Wasserstoff gesättigt. Eine Korrektur für den gerade herrschenden Barometerdruck und für den Wasserdampfpartialdruck wurde nicht vorgenommen, da diese die Messfehler kaum überschreiten und dadurch kompensiert sein dürfte, dass sie auch bei der Eichung der Kalomelelektrode mit einer Lösung von genau bekannter Stufe vernachlässigt wurde. Durch diese Eichung wurde der Wert 286,1 mV für die Potentialdifferenz der Normal-Kalomelelektrode gegen die übliche Normal-Wasserstoffelektrode bei 18°C bestätigt und den Berechnungen zugrunde gelegt. Da das Potential für die "wahre" Normal-Wasserstoffelektrode mit einem Elektrolyten, dessen $a_{H^+0} = 1$, noch unbekannt ist, wird auf diese Weise nicht der richtige Wert für die Wasserstoffionenaktivität gefunden und damit auch nicht für die Stufe p_H, die nach der neueren Theorie der Elektrolyte definiert ist als: $p_H = - \log C_{H^+} \cdot f_{H^+} = - \log a_{H^+}$. Trotzdem ist mit obigem Wert 286,1 mV gerechnet worden, da man allgemein noch mit diesem zu rechnen pflegt, solange ein wahrscheinlicherer Wert nicht bekannt ist. Ausserdem dürfte er sich nur wenig vom theoretischen Wert unterscheiden, und die gemessenen Stufen hätten nur eine geringe additive Korrektion zu erfahren. Die Bestimmungen schliessen sich also an die p_H-Werte nach S ö r e n s e n an.

3. Material.

Als Indikatoren kamen Methylorange, dessen Stammbase Methylgelb und o-Methylrot zur Untersuchung, ausserdem die dem Methylorange zugrundeliegende Verbindung ohne Dimethylamidogruppe und daher ohne Indikatoreigenschaften: Azobenzol-p-sulfosäure.

Am eingehendsten wurde Methylorange untersucht (obwohl es, wie bekannt, einen sehr kleinen "Salzfehler" besitzt) (1). Der Grund hierfür war die Tatsache, dass Methylorange der am häufigsten gebrauchte und bezüglich seiner optischen Eigenschaften am sorgfältigsten studierte

---

1) J.M. K o l t h o f f , l.c. S.188.

Azoindikator (1) ist. Er verhält sich in jeder Beziehung durchaus normal. Besonders geeignet erschien er für die vorliegenden Untersuchungen wegen seiner verhältnismässig grossen Löslichkeit in konzentrierten Salzlösungen bei hoher Farbtüchtigkeit und wegen seines günstigen Absorptions- und Umschlagsgebietes.

Anfangs wurde ein Handelsprodukt von Kahlbaum verwendet. Das Natriumsalz wurde dreimal aus Wasser umkristallisiert und nach dem Trocknen optisch untersucht. Dabei stellten sich bei der gelben Grenzfarbe zwischen 478 und 500 mμ grössere Abweichungen von den von T h i e l und D a s s l e r gefundenen Werten heraus als den Messfehlern entspricht. Im übrigen war die Uebereinstimmung gut. Nach weiterem dreimaligem Umkristallisieren hatte sich nichts geändert, daher wurde das Präparat verwendet, und zwar ausschliesslich zu Differenzmessungen. Einige Monate nach dem Ansetzen der Lösung wurde festgestellt, dass die Abweichungen noch um weniges grösser geworden waren, und es ergab sich jetzt gute Uebereinstimmung mit einem mehrfach umkristallisierten Präparat von Merck sowie einigen anderen verschieden vorbehandelten Präparaten(s.Tab.1). Die Substanz von Merck wurde zur endgültigen Bestimmung der Absolutwerte verwandt, und die früher gemessenen Differenzwerte darauf bezogen.

Tabelle 1.

Methylorange; 0,01 n-NaOH

(Werte von $\varepsilon \cdot 10^{-2}$ in cm^2/Mol)

$\lambda \longrightarrow$	436	462	478	489	500 (mμ)
Dassler	237	-	275	247	182
Präp.Kahlbaum	238	275	258	224	174
dasselbe nach einigen Monaten	232	269	254	220	172
Präp. Merck	233	271	253	220	172

Methylgelb, ein Präparat von Grübler & Co, wurde einige Male aus Alkohol umkristallisiert. F.P.(unkorr.) 116°C. Eine 0,01 molare Lösung wurde durch Auflösen in Alkohol hergestellt, die weiteren Verdünnungen wurden mit Wasser vorgenommen. Die Indikatorkonzentrationen der zum Messen verwendeten Lösungen waren 10^{-3} und $4 \cdot 10^{-6}$ molar, sodass der Alkoholgehalt weniger als 0,1 % resp. 0,04 % betrug.

Das o-Methylrot stammte von E. Merck, es war ein "garantiert chemisch reines" Präparat, das schon von T h i e l und D a s s l e r benutzt worden war.

---

1) A. T h i e l , A. D a s s l e r und F. W ü l f k e n, l.c. S.21.

Azobenzol-p-sulfosäure wurde in das Natriumsalz übergeführt und als solches drei- bis viermal aus Wasser umkristallisiert und zur Wägung gebracht. Die Unterschiede zwischen D a s s l e r s und meinen Werten sind recht erheblich und bedürfen noch der näheren Aufklärung.

Die verwendeten Salze waren durchweg chemisch reine Präparate "zur Analyse" von Kahlbaum. Da für Messungen im Umschlagsgebiet nur gut gepufferte Lösungen zur Verwendung kamen, schien es nicht nötig, sie besonders zu reinigen. Ihre Lösungen wurden sehr sorgfältig von Schmutzteilchen und Trübungen durch Filtration befreit. Wasserfreie Salze und solche mit wohl definiertem Kristallwassergehalt wurden eingewogen, bei hygroskopischen wurde nach dem Auflösen der Salzgehalt der Lösung durch Analyse bestimmt und, falls basisches Salz zugegen war, dieses beim Ansetzen der Messlösungen mit der entsprechenden Menge Säure neutralisiert. Thoriumchlorid wurde nach der Methode von M a t i g n o n und D e l é p i n e (1) durch Erhitzen von Thoriumoxyd in einem mit Tetrachlorkohlenstoff gesättigten Chlorstrom hergestellt. Nach dem Lösen in Wasser wurden geringe Mengen unzersetztes ThO_2 durch Kollodium abfiltriert und der in der Lösung verbleibende Gehalt an Hydroxyd durch Analyse bestimmt.

Als Puffer dienten die von S ö r e n s e n (2) angegebenen Citrat-Salzsäure-und Citrat-Natronlauge-Stufen in 0,1 molarer Lösung. Um möglichst hohe Konzentrationen erreichen zu können, wurde eine 0,5 molare Stammlösung von sekundärem Citrat hergestellt und beim Ansetzen der Messlösungen ausser mit der Indikator- und der Salzlösung mit soviel HCl resp. NaOH versetzt, dass die Konzentration der gesamten Pufferlösung (Citrat + HCl resp. NaOH) 0,1 molar war. Sollten noch höhere Salzkonzentrationen erreicht werden, als auf diese Weise möglich war, so wurde die Citronensäure eingewogen.

In Gegenwart von Bariumchlorid kamen Acetatpuffer zur Verwendung.

Mit Nitraten, Chloraten und Perchloraten (3) wurden keine Messungen ausgeführt, da sie in saurer Lösung die Azoindikatoren zerstören.

---

1) s. A. R o s e n h e i m , V. S a m t e r und J. D a v i d s o h n , Z.f.anorg.Ch. 35,448 (1903).
2) Compt.rend. du Lab. de Carlsberg 8,I (1909).
3) Zur Untersuchung wurde das reinste Natriumperchlorat verwendet, das von Kahlbaum geliefert wird. Da die Möglichkeit besteht, dass es geringe Mengen Chlorat enthält, ist noch nicht mit Sicherheit entschieden, ob Perchlorat wirklich den erwähnten Einfluss auf die Azoindikatoren ausübt.

4. Ergebnisse der Untersuchung.

a) Methylorange.

In der Einleitung (s.S.2) wurde bereits erwähnt, dass absorbierende Stoffe bei Gegenwart konzentrierter Elektrolyte andere Absorptionsverhältnisse zeigen können als in dem reinen Lösungsmittel. Man kann diese Erscheinung im Grunde genommen dem schon sehr lange bekannten "Lösungsmitteleinfluss" an die Seite stellen. Die Grösse des Extinktionskoeffizienten für eine beliebige monochromatische Lichtart muss sich in gesetzmässiger Weise mit der Konzentration des zugefügten Salzes verändern, sofern dieses in dem gewählten Spektralbereich überhaupt einen Einfluss auszuüben vermag, und das Beersche Gesetz kann nur dann erfüllt sein, wenn bei Veränderung der Konzentration des absorbierenden Stoffes die Konzentration des Elektrolyten unverändert bleibt, dessen Einfluss auf die Absorption festgestellt werden soll. Da dieses Gesetz in vielen sehr verdünnten wässrigen Farbstofflösungen, in denen chemische Umsetzungen, Assoziationen, Komplexbildungen u.dergl., nicht stattfinden können, streng gilt, so ist zu erwarten, dass es auch in konzentrierteren Salzlösungen unter denselben Bedingungen Gültigkeit besitzt, sofern nur das Verdünnen des Farbstoffes mit derselben Salzlösung erfolgt, das Lösungsmittel in seiner Zusammensetzung also dabei nicht geändert wird. Ueber die in dieser Richtung angestellten Versuche soll Tabelle 2 Auskunft geben.

Wird monochromatisches Licht durch eine Lösung geschickt, so ist der funktionelle Zusammenhang zwischen der Intensität des eingestrahlten (J_o) und der des austretenden Lichtes (J), der Konzentration des absorbierenden Stoffes c (Mol/Liter) in dieser Lösung und der Schichtdicke d (in cm) in einem bestimmten Konzentrationsbereich gegeben durch die L a m b e r t - B e e r sche Gleichung:

$$\frac{J}{J_o} = 10^{-\varepsilon \cdot c \cdot d} \qquad (I)$$

worin ε eine von der Konzentration unabhängige, aber mit Temperatur und Lösungsmittel veränderliche Stoffkonstante ist, die als molarer Extinktionskoeffizient bezeichnet wird, und die Dimension cm^2/Mol besitzt. Nach ε aufgelöst, ergibt sich für obige Gleichung:

$$\varepsilon = \frac{\log J_o/J}{c \cdot d} \qquad (II)$$

Unter Voraussetzung der Gültigkeit des L a m b e r t schen Gesetzes muss das B e e r sche Gesetz erfüllt sein, wenn für verschiedene Konzentrationen, aber konstante Werte von c·d, mit monochromatischem Licht bei gleicher Temperatur und gleichem Medium ε konstant gefunden wird.

Die Messungen in Tabelle 2 wurden nun als Differenzmessungen ausgeführt, indem das Verhältnis der Intensitäten

des aus der wässrigen und aus der salzhaltigen Indikatorlösung austretenden Lichtes bei gleicher Intensität der Einstrahlung gemessen wurde. Die Eigenabsorption der 2 n-NaCl-Lösung konnte nach den Ergebnissen von Sonderbestimmungen vernachlässigt werden. Auch die durch die veränderten Brechungsverhältnisse bedingten Absorptionsfehler spielten keine Rolle. In einigen Fällen, in denen sich doch derartige Einflüsse geltend machten, wurden diese durch entsprechende Korrektionsmessungen eliminiert. Gleichung (II) möge für die rein wässrige Lösung gelten, für die salzhaltige gelte entsprechend:

$$\varepsilon_s = \frac{\log J_0/J_s}{c \cdot d}$$

Ist die eingestrahlte Lichtintensität für beide Lösungen die gleiche, so folgt:

$$\Delta\varepsilon = \varepsilon_s - \varepsilon = \frac{\log J_0/J_s}{c \cdot d}$$

c und d sind bekannt, J/J_s ist gemessen, $\Delta\varepsilon$ lässt sich also berechnen.

Tabelle 2.

Methylorange; 0,01 n-NaOH; 2 m-NaCl.

(Die ε-Werte der entsprechenden salzfreien Lösung (ε_o) betragen für λ = 436 mμ: $233 \cdot 10^2$, für λ = 505 mμ: $149 \cdot 10^2$)

Nr.	$c \cdot 10^6$	d (cm)	$c \cdot d \cdot 10^5$	Gew.+	$\Delta\varepsilon \cdot 10^{-2}$ λ=436	λ=505	Abweichung vom Mittel für ε_s (in Prozent) λ =436	λ=505
1.	2	5	1	1	-11	+15	-2,2	-2
2.	4	5	2	2	-5,3	+19,3	+0,35	+0,54
3.	10	2	2	2	-5,5	+20,5	+0,26	+1,2
4.	2	12	2,4	2	-7	+17,5	-0,4	-0,54
5.	8	5	4	4	-5,3	+18,5	+0,35	+0,06
6.	20	2	4	4	-6,1	+18	0	-0,24
					$\Delta\varepsilon$ (Mittel): -6,1	+18,4		
					ε_s : = $227 \cdot 10^2$	$167 \cdot 10^2$		

+) Die Bewertung der Gewichte entspricht dem Steigen der Messgenauigkeit mit zunehmender Gesamtabsorption.

Da die Gültigkeit des B e e r schen Gesetzes für die wässrige Lösung nachgewiesen ist, ist die Konstanz von $\Delta\varepsilon$ und damit ε_s ein Kriterium dafür, dass das Gesetz auch für die salzhaltige Lösung erfüllt ist. Die Abweichungen nehmen nur bei der ersten Lösung Werte an, die ausserhalb der gewöhnlichen Messfehler liegen. Das erklärt sich durch die verhältnismässig geringe Gesamtabsorption von 0,17 und 0,23. Ausserdem stammen diese Messungen aus der ersten Zeit, später wurde noch eine Reihe Vorsichtsmaßregeln getroffen, die es gestatteten, die Messungen mit noch grösserer Sicherheit auszuführen. Auch wurde nach Möglichkeit mit einer Gesamt-

absorption zwischen 0,4 und 1,0 gemessen, sodass die zufälligen Fehler einen geringeren Prozentsatz ausmachen. Freilich war dies nicht immer möglich; wo der Extinktionskoeffizient klein ist und die geringe Löslichkeit des Farbstoffes dem Ansetzen höherer Konzentrationen entgegensteht, musste mit geringerer Messgenauigkeit vorlieb genommen werden.

Abweichungen vom B e e r schen Gesetz wurden auch in allen anderen Fällen nicht gefunden, in denen bei einer Wellenlänge mit verschiedenen Konzentrationen gemessen wurde.

Ausfallen des Farbstoffes wurde mit grosser Sicherheit während oder nach der Messung erkannt, da in jeder Messreihe am Schluss die erste Bestimmung wiederholt wurde.

Leider ist von H. v. H a l b a n bei seinen Untersuchungen an Nitraten (1) die Prüfung des B e e r schen Gesetzes nicht in der Weise ausgeführt worden, dass bei wechselndem Genalt an NO_3' die Konzentration des zugefügten Salzes konstant gehalten wurde. Messungen, durch die er sich ein Bild von der spezifischen Wirkungsweise der zugesetzten Anionen machen will, führen ihn zu dem Ergebnis, dass ganz entgegen der allgemeinen Ansicht diese Anionenwirkung sogar recht erhebliche Werte annehmen kann. Macht man die plausible Annahme von M i l n e r , dass die Entfernung zwischen gleichnamigen Ionen im zeitlichen Mittel grösser sein wird als zwischen ungleich geladenen, und weiterhin, dass die Ionenkraftfelder die optischen Eigenschaften eines absorbierenden Stoffes beeinflussen, so folgt, dass sich bei Zusatz von Salzen die Wirkung der Kationen auf absorbierende Anionen in stärkerem Maße ausprägen wird als die von Anionen. Diese Folgerung wird von H. v. H a l b a n bestätigt, seine Versuche zeigen aber, dass die Anionenwirkung auf die Absorption des Nitrations nicht vernachlässigt werden darf. Er untersucht einmal die Absorption von $Ca(NO_3)_2$ bis zu den höchsten Konzentrationen, und andererseits die von verdünntem $Ca(NO_3)_2$ bei Gegenwart von konzentriertem $CaCl_2$, sodass in beiden Fällen die $Ca^{\cdot\cdot}$-Konzentration gleich ist, und findet, dass sich schon bei vernaltnismässig niedrigen Konzentrationen Absorptionsverschiedenheiten zeigen. Die Abweichungen sind darauf zurückzuführen, dass das Chlorion und das Nitration die Absorption des Nitrations in verschiedener Weise beeinflussen. Es ware nun von Interesse gewesen, die Absorption folgender Lösungen miteinander zu vergleichen:

1. KNO_3 verd. (c_1) und $CaCl_2$ konz. (c)
2. KNO_3 verd. (c_2) und $CaCl_2$ konz. (c)

Hierbei müssen die Konzentrationen c_1 und c_2 wesentlich unter der von C liegen, sodass bei Variierung von c_1 und c_2 die physikalischen Eigenschaften der konzentrierten $CaCl_2$-Lösung nicht merklich verändert werden.

Die von A. T h i e l und seinen Mitarbeitern gefundenen Veränderungen der roten Grenzkurven durch 1 n-HCl

---

1) H. v. H a l b a n und J. E i s e n b r a n d , Z.f.phys.Ch. 132,410 (1928).

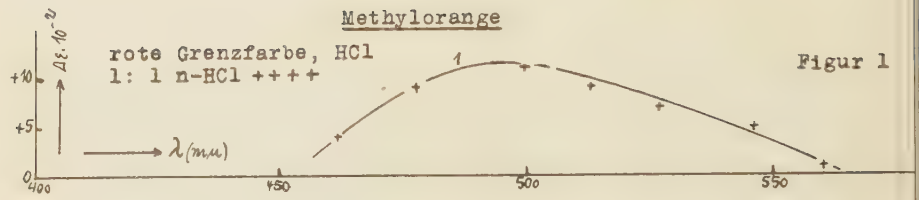
konnten an Methylorange leicht bestätigt,und dementsprechend wurde auch ein Einfluss von stärkerer NaOH auf die gelbe Farbe festgestellt (Fig.1 u.2) (1), doch sind die beiden Effekte recht verschiedener Art. Während das Zwitterion durch Salzsaure lediglich farbtüchtiger wird unter Beibehaltung der Lage des Absorptionsmaximums, wird die Absorptionsbande des Anions durch Lauge ein wenig nach längeren Wellen verschoben. Dies kommt in den $\Delta\varepsilon$ -Kurven dadurch zum Ausdruck, dass im Falle der roten Kurve das Maximum etwa an der gleichen Stelle liegt wie das Maximum der Bande, während im Falle der gelben Grenzfarbe dieses Maximum gegen das Bandenmaximum nach längeren Wellen verschoben ist (s. dazu auch Fig.10). Diese Verschiebung der gelben Grenzfarbe geben auch sämtliche untersuchten Neutralsalze (Tab.3 Nr.5,9,13,18,21 usw. und Fig.4 u.6) in mehr oder weniger starkem Maße. Dabei wandert der Ueberschneidungspunkt der Absorptionskurven mit der salzfreien gelben Grenzkurve im allgemeinen (besonders deutlich ist dies mit NaCl in Fig.4 zu sehen) mit steigender Konzentration stärker, als man bei der geringen Verschiebung nach längeren Wellen und dem breiten Absorptionsmaximum erwarten sollte. Es ändert sich also auch die Höhe der Kurve ein wenig, doch sind die beiden Einflüsse so gering, dass sie nicht getrennt bestimmt werden können. Die allgemeine Form der Kurve bleibt erhalten.

Auf die rote Grenzfarbe wirken Salze insofern ganz ähnlich wie HCl ein, als der Ort des Absorptionsmaximums erhalten bleibt und nur die Intensität verändert wird. Aber es zeigt sich, dass bei verschiedenen Salzen die Richtung der Intensitätsbeeinflussung verschieden sein kann. Chloride erhöhen durchweg,genau wie HCl, die Farbtüchtigkeit, Sulfate erniedrigen sie (Fig.3 u.5). Ausserdem scheint es, dass auch die roten Grenzfarben noch geringe seitliche Verschiebungen erfahren, aber erst im kurzwelligen Teil des Spektrums. Ueber schneidungen der $\Delta\varepsilon$-Kurve verschiedener Salze mit der Abszissenachse im kurzwelligsten Teil des Spektralbereichs weisen darauf hin. Die Aenderungen sind zwar zu klein, um sich mit grosser Genauigkeit feststellen zu lassen, werden aber doch durch mehrfaches Wiederholen der Messungen sehr wahrscheinlich gemacht.

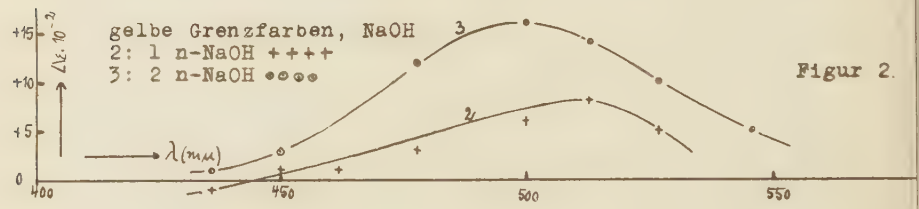
---

1) In den Fig. 1-9 sind die Resultate sämtlicher Untersuchungen an den Grenzfarben von Methylorange graphisch dargestellt, indem die Absorptionsdifferenzen in Abhängigkeit von der Wellenlänge gezeichnet sind. Diese Darstellungsweise wurde gewählt, weil sie einen grösseren Maßstab anzuwenden gestattet und mancherlei Einflüsse genauer zu erkennen gibt. In den Tabellen sind dagegen die $\Delta\varepsilon$-Werte nur für diejenigen Grenzkurven, die nicht zur Berechnung von Halbwertstufen herangezogen werden konnten, angegeben worden, für alle übrigen die Absolutwerte.

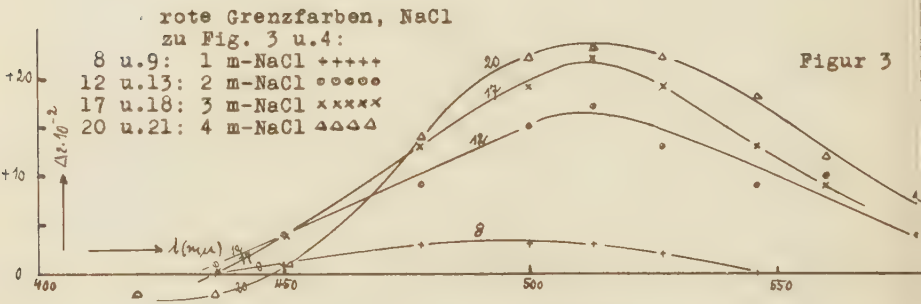
Methylorange



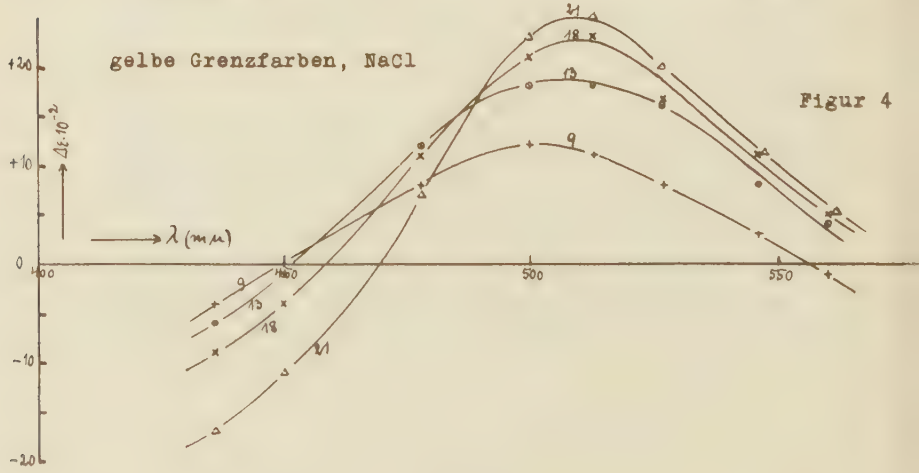
Figur 1



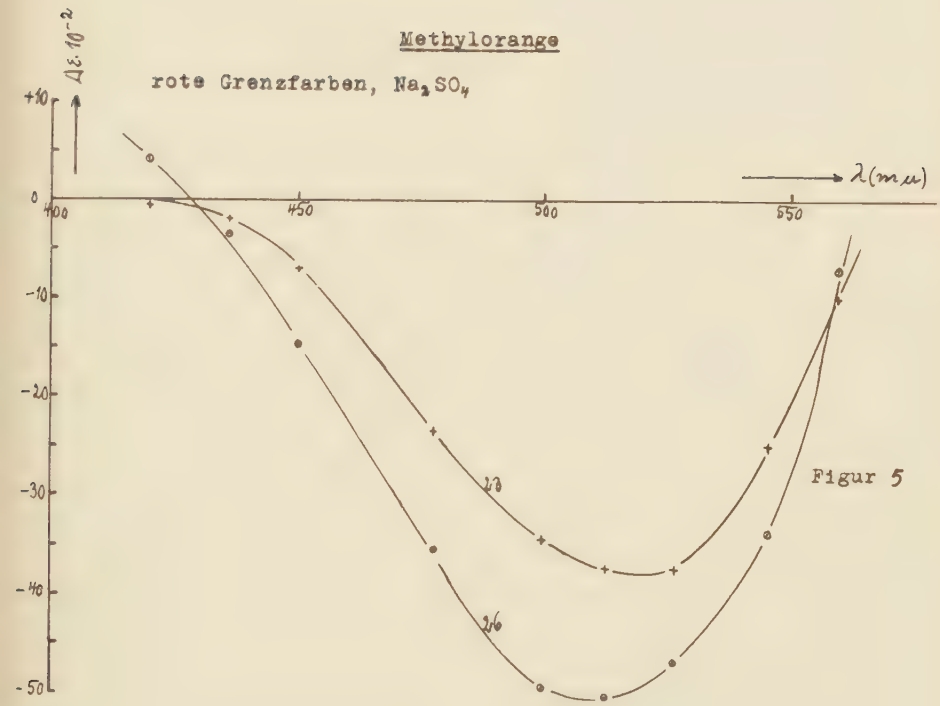
Figur 2.



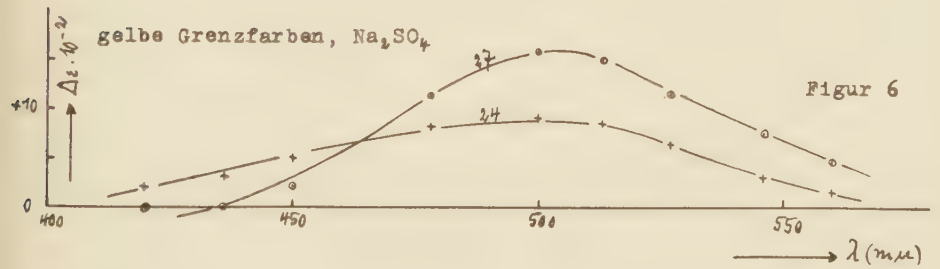
Figur 3



Figur 4



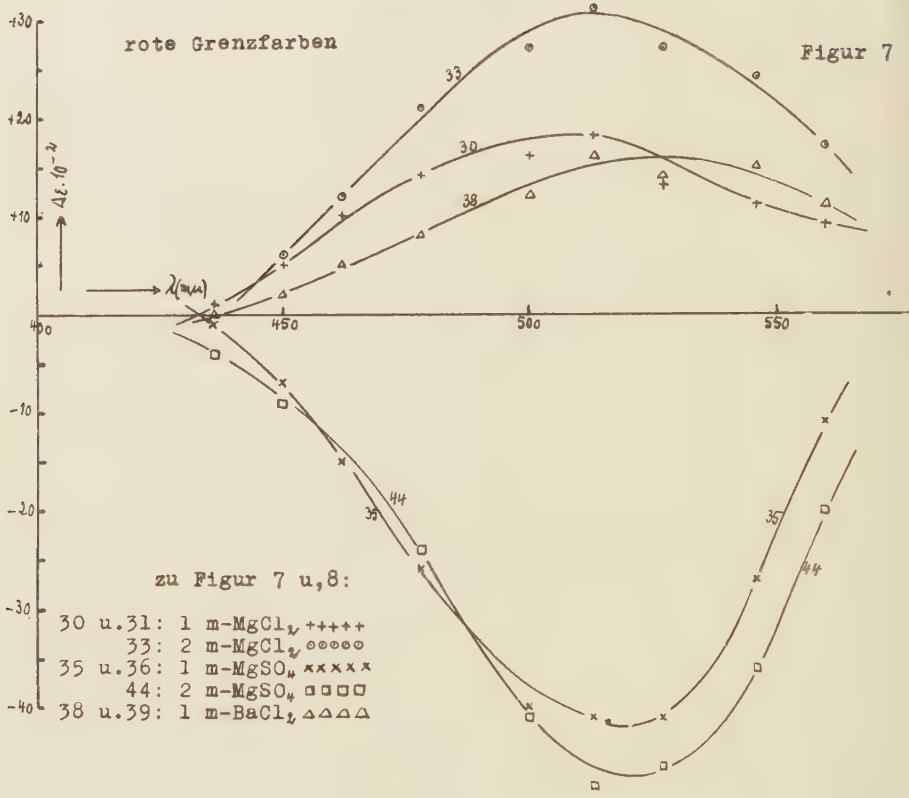
Figur 5

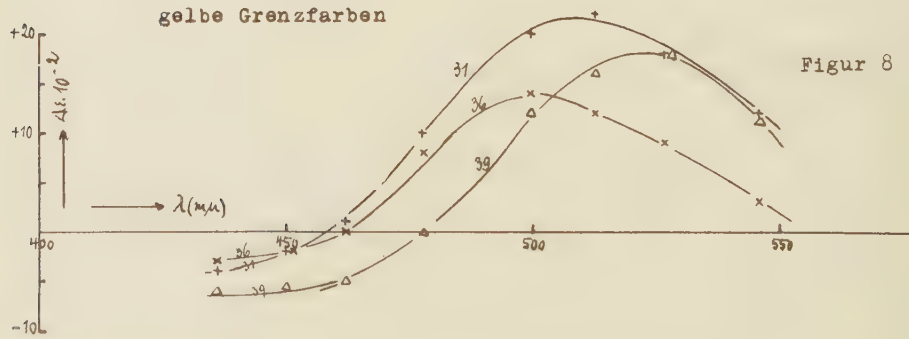


Figur 6

zu Fig. 5 u.6:
23 u.24: 0,5 m-Na_2SO_4 +++++
26 u.27: 1 m-Na_2SO_4 ooooo

Methylorange $MgCl_2$, $MgSO_4$, $BaCl_2$





Methylorange

rote Grenzfarben, $AlCl_3$, $ThCl_4$, $ZnSO_4$

Figur 9

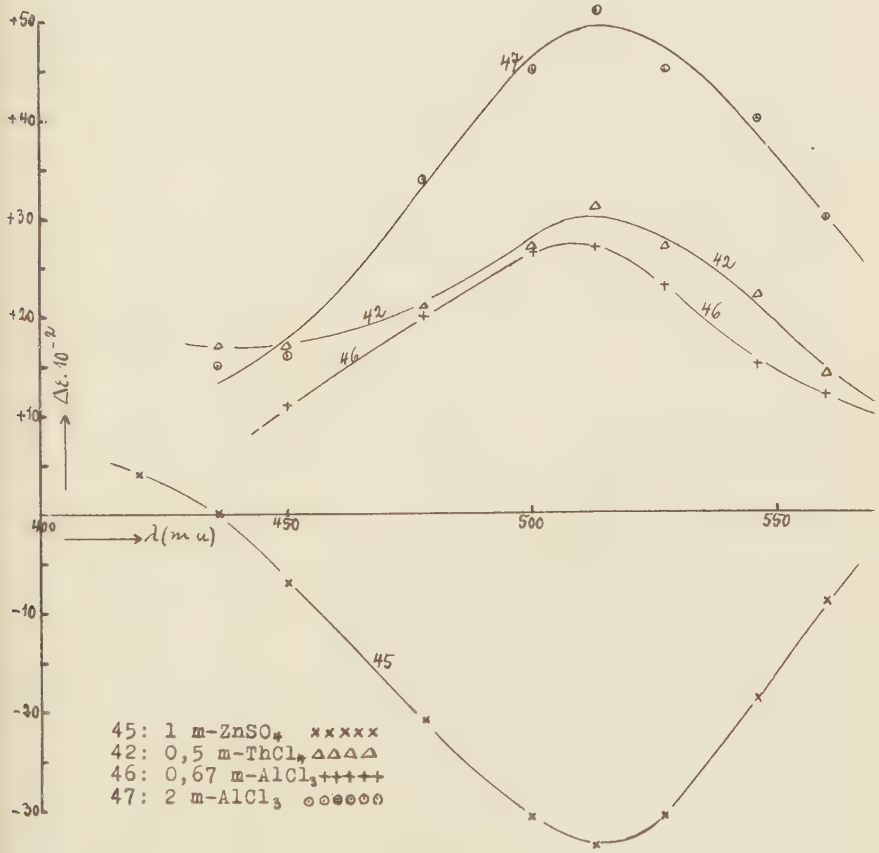


Tabelle 3. Methylorange.

Nr.	Elektrolyt: Salz	Puffer	p_H gem.	$\lambda_{m\mu}$	420	436	450	462
1.R	ohne	1n-HCl			-	-	-	+4
2.G	"	1n-NaOH		$\Delta\varepsilon.10^{-2}$	-	-1	+1	+1
3.G	"	2n-NaOH			-	+1	+3	-
4.R	"	0,1n-HCl	1,01		35,2	76,2	140	224
5.G	"	0,01n-NaOH		$\varepsilon.10^{-2}$	204	233	259	271
6.	"	Citratstufe	3,40		123	156	201	245
7.	"	"	3,75		153	188	226	256
6a.	"	"		100α	47,8	49,1	48,7	(55,3)
7a.	"	"			30,2	28,7	(27,7)	(31,9)
8.R	1 m-NaCl	0,1n-HCl	0,88		-	76,5	141	-
9.G	"	0,1n-NaOH		$\varepsilon.10^{-2}$	-	229	259	-
10.	"	Citratstufe	3,41		-	142	188	-
11.	"	"	3,59		-	159	201	-
10a.	"	"			-	57,0	60,2	-
11a.	"	"		100α	-	45,8	49,2	-
12.R	2 m-NaCl	0,1n-HCl	0.69		-	77	144	-
13.G	"	0,1n-NaOH			-	227	258	-
14.	"	Citratstufe	4,30	$\varepsilon.10^{-2}$	-	198	233	-
15.	"	"	3,80		-	161	206	-
16.	"	"	3,57		-	143	194	-
14a.	"	"			-	19,3	21,9	-
15a.	"	"		100α	-	44,0	45,7	-
16a.	"	"			-	56,0	56,1	-
17.R	3 m-NaCl	0,1n-HCl	0,47		-	76	144	-
18.G	"	0,1n-NaOH		$\varepsilon.10^{-2}$	-	224	255	-
19.	"	Citratstufe	3,89		-	152	198	-
19a.	"	"		100α	-	48,7	51,4	-
20.R	4 m-NaCl	0,1n-HCl	0,25		-	74	141	-
21.G	"	0,1n-NaOH		$\varepsilon.10^{-2}$	-	216	248	-
22.	"	Citratstufe	4,04		-	147	196	-
22a.	"	"		100α	-	48,5	48,5	-
23.R	0,5m-Na_2SO_4	0,1n-HCl			35	74	133	-
24.G	"	0,1n-NaOH		$\varepsilon.10^{-2}$	206	236	264	-
25.	"	Citratstufe	3,16		96	130	177	-
25a.	"	"		100α	64,4	65,4	66,4	-
26.R	1 m-Na_2SO_4	0,1n-HCl	1,70		-	72	125	-
26.I	"				-	69	122	-
27.G	"	0,1n-NaOH		$\varepsilon.10^{-2}$	-	233	261	-
28.	"	Citratstufe	3,30		-	132	175	-
29.	"	"	3,53		-	152	193	-
28a.	"	"		100α	-	62,7	63,2	-
29a.	"	"			-	50,3	50,0	-
Gewichtsverteilung:					½	½	½	½

478	489	500	513	527	546	560	Mittel 100α % Rot	$p_{H(1/2)}$	Mittel $p_{H(1/2)}$
+9	-	+11	+9	+7	+5	+1			
+3	-	+6	+8	+5	-	-			
12	-	+16	+14	+10	+5	-			
34	412	474	479	448	312	132			
53	220	172	114	60,2	19,8	6,			
93	316	322	295	251	166	71			
80	279	264	223	174	108	45			
49,4	50,0	49,7	49,7	49,2	50,0	51,7	49,5	3,39	
33,3)	30,7	30,4	29,8	29,4	30,1	31,1	30,1	3,38	3,39
36	-	477	482	450	312	132			
61	-	184	125	68	23	5			
08	-	353	329	285	186	76			
95	-	320	293	248	159	67			
62,6)	-	57,7	57,2	56,8	56,3	56,8	57,4	3,54	
44,7)	-	46,6	47,0	47,2	47,0	48,8	47,2	3,54	3,54
43	-	489	496	461	321	142			
65	-	190	132	76	28	10			
85	-	254	208	154	93	41			
03	-	327	298	251	161	69			
16	-	370	350	306	207	90			
25,0	-	21,4	20,9	20,8	22,2	23,4	21,3	3,73	
48,7)	-	45,8	45,7	45,4	45,4	44,7	45,4	3,72	
65,5)	-	60,3	59,9	59,7	61,0	60,5	59,3	3,73	3,73
47	-	493	501	467	325	141			
54	-	193	137	76	31	11			
03	-	337	310	263	172	74			
47,0	-	48,0	47,5	47,8	48,0	48,4	48,3	3,86	3,86
48	-	496	502	470	330	144			
60	-	195	139	80	31	11			
98	-	329	301	255	166	69			
43,2)	-	44,3	44,7	44,8	45,2	43,6	45,5	3,96	3,96
10	-	439	442	410	287	122			
61	-	181	123	66	23	7			
92	-	347	331	292	196	83			
63,3)	-	64,3	65,3	65,8	65,5	66,1	65,3	3,43	3,43
98	-	424	428	401	278	125			
99	-	428	434	407	283	127			
64	-	188	129	72	27	11			
83	-	331	308	269	178	78			
76	-	296	268	233	153	65			
56,0)	-	60,6	59,8	59,9	60,2	58,7	60,5	3,48	
35,3)	-	45,8	46,5	49,0	50,2	47,3	48,0	3,50	3,49
½	1	1	1	1	½	½			

Tabelle 3 (Fortsetzung)

Nr.	Elektrolyt Salz	Puffer	p_H gem.	λ (cm²)	436	450	462	478
30.R	1 m-	0,1n-HCl	0,60	$\varepsilon.10^{-2}$	77	145	234	348
31.G	$MgCl_2$	NaOH	8,7		229	257	272	263
32.	"	Citratstufe	3,36		140	190	247	311
32a.	"	"		100α	58,5	59,8	(65,7)	56,
33.R	2 m-	0,1n-HCl	0,04	$\varepsilon.10^{-2}$	-	146	236	355
34.	$MgCl_2$	Citratstufe	2,54		-	148	237	350
34a.	"	"		100α	*)-	98,2	(97,2)	95,
35.R	1 m-	0,1n-HCl	1,43	$\varepsilon.10^{-2}$	75	133	209	308
36.G	$MgSO_4$	NaOH			230	257	271	261
37.	"	Citratstufe	3,48		151	194	240	282
37a.	"	"		100α	51,0	50,8	(50,0)	(44,
38.R	1 m-	0,1n-HCl	0,67	$\varepsilon.10^{-2}$	76	142	229	342
39.G	$BaCl_2$	0,005n-NaOH			227	253	266	253
40.	"	Acetatstufe	3,41		129	180	240	312
41.	"	"	3,65		151	201	245	293
40a.	"	"		100α	64,8	65,7	(70,3)	(66,
41a.	"	"			50,3	46,8	(56,8)	(45,
42.R	0,5 m-	0,1n-HCl	0,54	$\varepsilon.10^{-2}$	93	157	-	355
43.	$ThCl_4$	$ThCl_4$+Th(OH)$_4$	2,89		114	172	-	340
43a.	"	"		100α	*)85,0	85,2	-	85,
44.R	2m-$MgSO_4$;	0,1 m-	1,30	$\Delta\varepsilon.10^{-2}$	-4	-9	-	-24
45.R	1m-$ZnSO_4$;	HCl	1,30		0	-7	-	-21
46.R	0,67m-$AlCl_3$;	"	0,46		-	+11	-	+20
47.R	2m-$AlCl_3$;	"	-1,31		+15	+16	-	+34

Gewichtsverteilung: wie S.20 und 21.

*) Die Umschlagsgrade wurden mit den Werten für die salzfreie gelbe Grenzfarbe berechnet.

Fig.10 gibt eine Zusammenstellung der "salzfreien" Grenzkurven mit denen in 4 m-NaCl- und 1 m-Na_2SO_4-Lösung, aus der man die typischen Veränderungen ersehen kann.

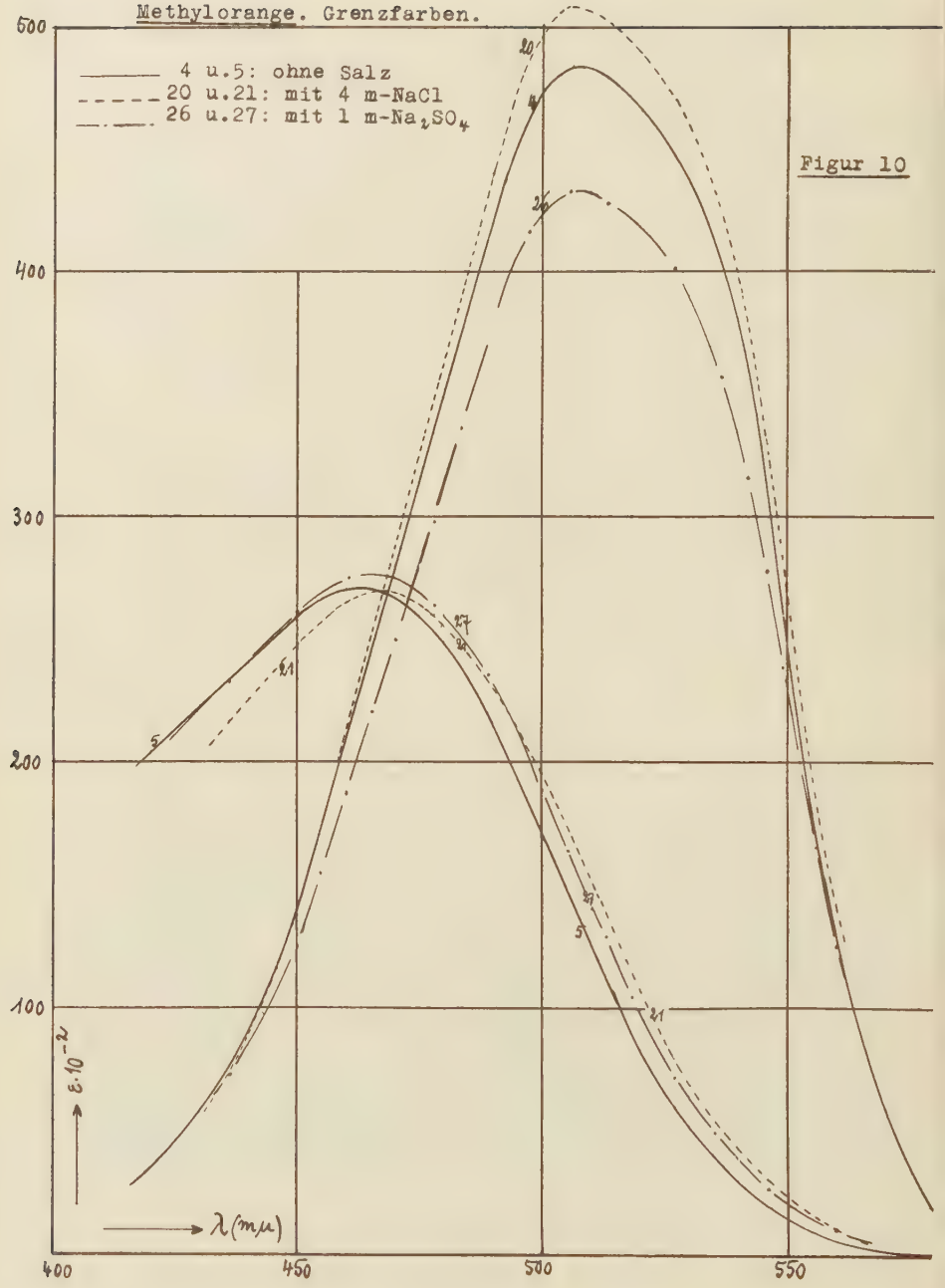
Bei allen im Umschlagsgebiet gemessenen Isobathmen wurde ganz besonderer Wert auf gute Pufferung gelegt. Daher wurden die Citrate in 0,1 molarer Lösung verwendet, ungeachtet des durch diesen Zusatz bedingten Salzfehlers. Für ganz genaue Bestimmungen müssten die Messungen mit verschiedenen Pufferkonzentrationen ausgeführt und der Einfluss der reinen Salzlösungen ohne Puffer durch graphische Extrapolation auf Null festgelegt werden. Davon wurde aber wegen des mit Abnahme der Pufferkonzentration wachsenden Unsicherheitsfaktors abgesehen. Das konnte um so eher geschehen, als Salzkonzentrationen unter 1 normal nicht verwendet wurden, und deren verhältnismässig grossem Salzfehler gegenüber der Einfluss der Citratlösung praktisch vernachlässigt werden durfte. Er wird

					Mittel 100 α % Rot	$p_H(1/2)$	Mittel $p_H(1/2)$
500	513	527	546	560			
490	497	461	323	141			
192	136	78	32	-			
360	339	289	196	-			
56,4	56,3	55,2	56,3	-	56,7	3,48	3,48
501	510	475	336	149			
482	485	451	314	139			
94,2	93,4	94,2	93,1	93,0	93,7	3,71	3,71
434	436	407	285	121			
186	126	69	23	-			
304	276	232	150	-			
47,6	48,1	48,4	48,3	-	48,7	3,46	3,46
466	495	462	327	143			
184	130	78	31	-			
376	365	321	217	-			
336	309	263	179	-			
63,6	64,4	63,3	62,8	-	64,0	3,66	
50,3	49,1	48,2	50,0	-	49,2	3,64	3,65
501	510	475	334	146			
448	442	402	274	117			
83,9	82,8	82,4	80,9	79,3	83,1	3,58	3,58
-41	-48	-46	-36	-20			
-31	-34	-31	-19	- 9			
+27	+27	+23	+15	+12			
+45	+51	+45	+40	+30			

auch in allen Lösungen etwa den gleichen Wert haben und die relativen Verschiebungen der Umschlagsgebiete praktisch nicht beeinflussen. Die Halbwertstufe der als "salzfrei" bezeichneten Indikatorlösung wurde also ebenfalls mit 0,1 m-Citratlösung bestimmt. Sie wurde zu 3,39 gefunden. (Tab.3 Nr.4-7). Die Uebereinstimmung mit dem von A. T h i e l und A. D a s s l e r gefundenen Mittelwert (3,40) ist sehr gut. In Tab.3 Nr.8-22 sind die Messungen an NaCl-Lösungen verschiedener Konzentration angegeben. Die Rubriken mit dem Index a enthalten die Umschlagsgrade (100α = % rote Form), die sich aus den dazugehörigen mit R und G bezeichneten Grenzwerten für die gleiche Salzkonzentration und den entsprechenden Isobathmen (Nummer ohne Indexbezeichnung) nach der Formel:

$$\alpha = \frac{\varepsilon - \varepsilon_g}{\varepsilon_r - \varepsilon_g} \qquad (III)$$

berechnen lassen. Man sieht, dass sie - von der Nähe des isosbestischen Punktes abgesehen - durch das ganze Spektrum hindurch gut konstant sind. Auch hierin liegt wieder ein Beweis für die Gültigkeit des B e e r schen Gesetzes. Die α-Werte


Methylorange. Grenzfarben.
4 u.5: ohne Salz
20 u.21: mit 4 m-NaCl
26 u.27: mit 1 m-Na2SO4
500
400
300
200
100
ε.10-2
λ(mμ)
400
450
500
550

Figur 10

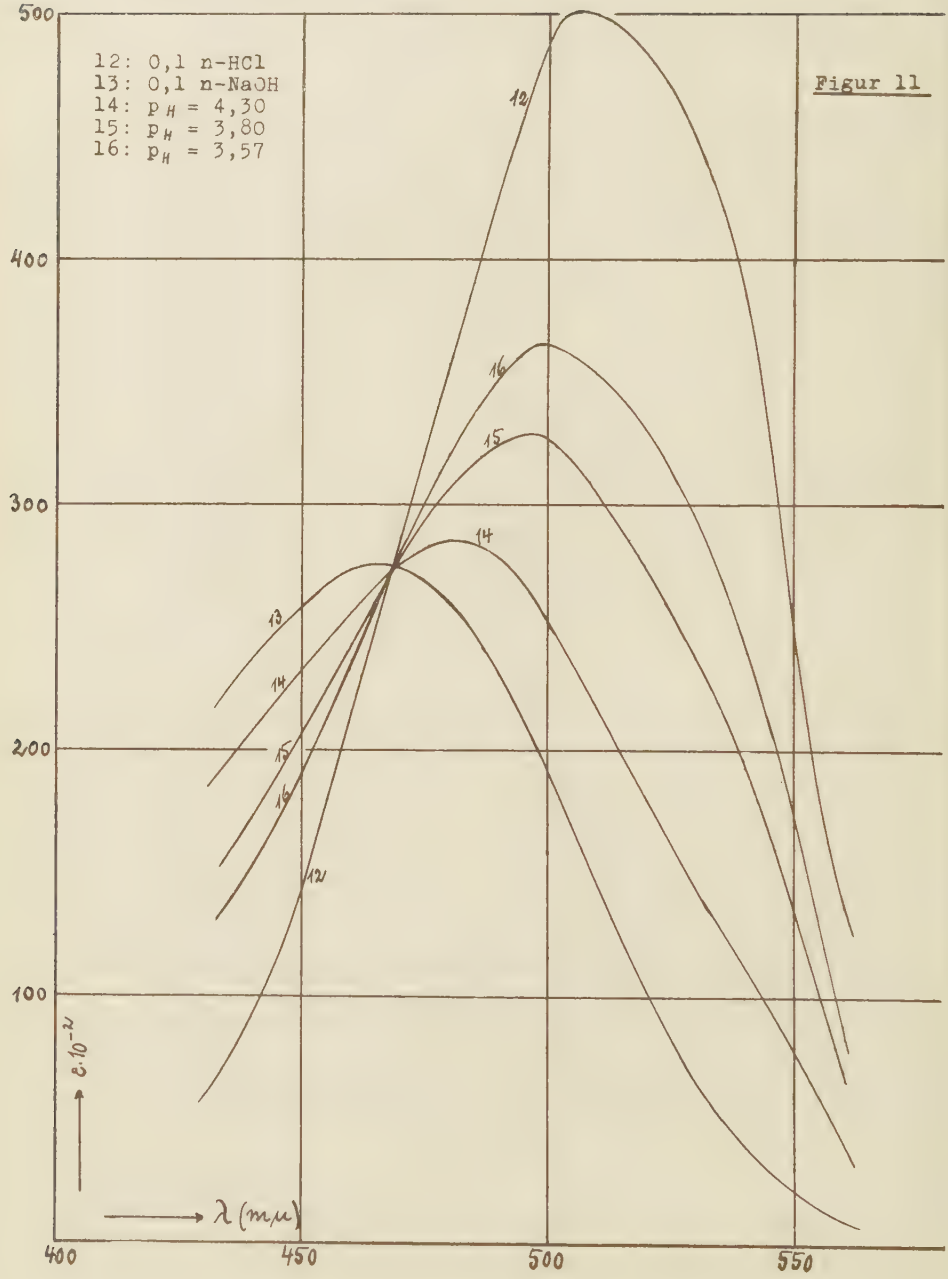
können also zur Halbwertstufenbestimmung ($p_{H(1/2)}$) herangezogen werden, wenn die Stufen für die gemessenen Umschlagskurven (p_H) bekannt sind. Es ist:

$$p_{H(1/2)} = \log \frac{\alpha}{1-\alpha} + p_H \qquad (IV)$$

Dabei wurde mit einem Mittelwert für α gerechnet, der sich unter Berücksichtigung der in Tabelle 3 am Schluss angegebenen Gewichte ergibt. Bei der Gewichtsverteilung wurde die Messgenauigkeit für die einzelnen Spektralgebiete sowie die Grösse der Extinktionsdifferenz zwischen roter und gelber Farbe berücksichtigt. Die Halbwertstufen sind in allen Tabellen in der letzten Vertikalreihe angegeben. In Fig.11 sind die mit 2 m-NaCl gemessenen Isobathmen graphisch dargestellt, um ein anschauliches Bild von ihrem gemeinsamen Schnittpunkt zu geben. Auch die übrigen Isobathmen für anderen - aber gleichen - Salzgehalt haben isosbestische Punkte, doch wurde auf die graphische Darstellung derselben verzichtet, da nichts wesentlich Neues daraus zu ersehen ist.

Zu den Untersuchungen an verschiedenen Salzen seien noch einige kurze Bemerkungen gemacht. Die gelbe Form des Methylorange in der Konzentraion $4 \cdot 10^{-4}$ molar wird durch 2 m-$MgCl_2$- und 2 m-$MgSO_4$-Lösung so rasch ausgeflockt, dass ihre Absorptionskurve nicht aufgenommen werden konnte. Sowohl die Lösung ohne Puffer als auch eine so wenig NaOH enthaltende, dass das gebildete $Mg(OH)_2$ noch nicht ausfällt, werden fast vollständig entfärbt. Die rote Form ist beträchtlich löslicher, sodass ein Abblassen bei den untersuchten Indikatorkonzentrationen niemals beobachtet wurde. Aber schon die Mischung von je 50 % beider Formen in derselben Konzentration ist nicht mehr messbar. Mit 2 m-$MgCl_2$ konnte eine Lösung, die etwa 94 % der roten Form enthielt, mit 0,1 molar Citrat als Puffer (p_H= 2,54) gemessen werden (Tab.3 Nr.34). Die daraus berechnete Halbwertstufe ist natürlich, da die Isobathme in grosser Entfernung von der Umschlagsmitte liegt, wesentlich unsicherer bestimmt, als es bei den übrigen Salzen möglich war. Dabei dürfte der Umstand, dass zur Berechnung die salzfreie Grenzfarbe herangezogen werden musste, in diesem speziellen Fall keinen nennenswerten Fehler verursachen, da die gelbe Farbe in dem Gemisch nur zu etwa 6% enthalten ist. Er liegt innerhalb der übrigen Bestimmungsgenauigkeit. Der Versuch, zwecks einer sicheren Bestimmung mit einem Citrat-Natronlauge-Gemisch näher an die Umschlagsmitte heranzukommen, scheiterte wieder an der Geschwindigkeit der Abblassreaktion. Vielleicht liesse sich durch geringere Indikatorkonzentration und dementsprechend erhöhte Schichtdicke die Ausflockungsgeschwindigkeit derart herunterdrücken, dass die Messungen ermöglicht werden. Dabei würde sich empfehlen, nicht bis an die Umschlagsmitte selbst heranzugehen, da hier der Fehler, der durch Rechnen mit den Werten für die salzfreie gelbe Grenzfarbe entsteht, schon die Messfehler überschreiten kann, und da

Methylorange mit 2 m-NaCl

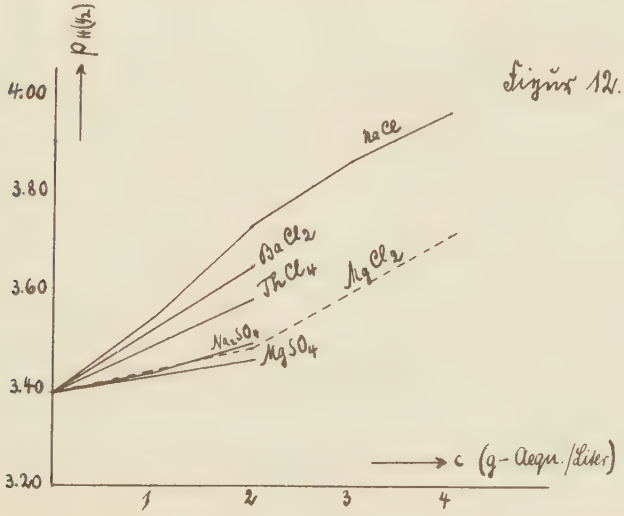


Figur 11

in Lösungen mit etwa 60 bis 70% roter Form die Indikatorkonzentration im Interesse der Messgenauigkeit höher bleiben kann.

Auch bei Gegenwart von 1 m-$MgCl_2$ und 1 m-$MgSO_4$ sowie von 4 m-NaCl blasste die gelbe Form des Methylorange ab. Die Geschwindigkeit war hier aber geringer, sodass die Messungen möglich wurden. Näheres hierüber findet sich unter dem Abschnitt "Löslichkeitsbeeinflussung".

Die Analyse der Stammlösung des $ThCl_4$ hatte ergeben: $[Th^{\cdots\cdot}]$ = 4,76 und $[Cl']$ = 2,86 normal, demnach enthielt sie 40% $Th(OH)_4$. Unter Berücksichtigung dieses Hydroxydgehaltes wurde für Ansatz 1 (Tab.3 Nr.42) die entsprechend berechnete Menge HCl (+0,1 n-HCl wie für alle anderen roten Grenzfarben) hinzugefügt. Um sicher zu sein, dass die so angesetzte Lösung die gewünschte Zusammensetzung hatte, wurde das spezifische Gewicht bestimmt und zu 1,173 gefunden in guter Uebereinstimmung mit dem aus den Tabellen von L a n d o l t-B ö r n s t e i n für 2 n-$ThCl_4$-Lösung entnommenen Wert von 1,172. Ansatz 2 (Tab.3 Nr.43) wurde ohne Zusatz von HCl hergestellt (d = 1,154; $[Th^{\cdots\cdot}]$ = 2 und $[Cl']$ = 1,2 normal). Auch hier ist die Halbwertstufenbestimmung aus denselben wie für 2 m-$MgCl_2$ ausgeführten Gründen nicht ganz einwandfrei. Immerhin ist sie insofern genauer, als der Umschlagsgrad 83% rote Form beträgt gegen 94% dort, andererseits aber infolge der wesentlich verschiedenen Zusammensetzung der Lösungen von geringerem Wert, da in Wahrheit die Halbwertstufe für ein Gemisch aus $ThCl_4$ und $Th(OH)_4$ bestimmt ist.



Figur 12.

Tabelle 4. Methylorange.

Nr.	Elektrolyt	g-Aeq/Liter	Lage der Maxima der roten Grenzkurve $c \cdot 10^{-2}$	λ (mm)	gelben Grenzkurve $c \cdot 10^{-2}$	λ (mm)	Lage der isosbestischen Punkte $c \cdot 10^{-2}$	λ (mm)	Halbwertstufen p_H (Z)
1	HCl	1	495	506	-	-	-	-	-
2	NaOH	1	-	-	273	464	-	-	-
3	NaOH	2	-	-	279	464	-	-	-
4-7	ohne	-	485	506	271	463	268	469	[illegible]
8-11	NaCl	1	489	506	276	464	273	469	3,34
12-16	"	2	501	"	276	465	276	469	3,73
17-19	"	3	504	"	273	465	272	468	3,86
20-22	"	4	508	"	269	467	268	468	3,96
23-25	Na_2SO_4	1	449	"	278	463	271	472	3,43
26-29	"	2	434	"	278	465	270	474	3,49
30-32	$MgCl_2$	2	502	"	274	464	272	468	3,48
33-34	"	4	515	"	-	-	-	-	~3,71
35-37	$MgSO_4$	2	444	"	272	465	270	472	3,46
38	"	4	440	"	-	-	-	-	-
39	$ZnSO_4$	2	452	"	-	-	-	-	-
40-43	$BaCl_2$	2	499	507	267	464	265	468	3,65
44	$AlCl_3$	2	512	506	-	-	-	-	-
45	"	6	533	507	-	-	-	-	-
46-47	$ThCl_4$	2	514	507	-	-	~266	~466	~3,55

Zu den Messungen mit 1 m-Na_2SO_4 ist zu bemerken, dass die Isobathme mit 0,1 n-HCl als Grundlage, deren p_H zu 1,70 gefunden wurde, bis zu etwa 2% der gelben Form enthält (1). Trotzdem wurde sie als rote Grenzfarbe zur Berechnung der Halbwertstufe herangezogen. Infolgedessen wird die Halbwertstufe um 0,01 (höchstens 0,02) Stufe zu niedrig gefunden sein (der Zahlenwert zu hoch). Die wahre rote Grenzkurve, die sich unter Berücksichtigung dessen, dass die Isobathme p_H = 1,70 nur 98% Rot enthält, leicht berechnen lässt, ist in Tabelle 3 unter Nr.26$_1$ angegeben.

In Fig.12 sind sämtliche Halbwertstufen in Abhängigkeit von der Salzkonzentration (in Gramm-Aequivalent pro Liter) eingezeichnet. Um ganz bestimmte Aussagen über die verschiedenen Einflüsse der Kationen und Anionen und ihre Wertigkeiten machen zu können und ihre Gesetzmässigkeiten aus der graphischen Darstellung abzuleiten, mussten die Untersuchungen noch ganz systematisch fortgesetzt und erweitert werden, insbesondere wäre es nötig, Salze mit Kationen aus einer Gruppe des periodischen

1) Rückwärts berechnet aus der in 1 m-Na_2SO_4 gefundenen Halbwertstufe (Tab.3).

Systems und gleichem Anion und umgekehrt Salze mit ein und demselben Kation bei wechselndem Anion zu untersuchen, also z.B. die Salzreihen:

LiCl, NaCl, KCl, RbCl, CsCl,und NaCl, NaBr, NaJ,

ene versucht wird, den Einfluss der Wertigkeiten auf die Verschiebung des Umschlagsintervalles festzustellen.

Tabelle 4 bringt eine Uebersicht über sämtliche an Methylorange gewonnenen optisch wichtigen Daten wie Farbtüchtigkeit ($\varepsilon(max)$) und Farbtiefe ($\lambda(max)$) der Grenzfarben und Lage der isosbestischen Punkte.

b) Methylgelb.

Von Methylgelb wurden nur einige rote Grenzkurven untersucht, da die an sich schon geringe Löslichkeit der rein gelben Form durch Salzzusätze noch wesentlich erniedrigt und dadurch genaues Messen unmöglich wird. Es müssten sehr hohe Schichtdicken angewendet werden, sodass die Messfehler zu gross würden. Die optische Untersuchung des Salzeinflusses auf die rote Form ergab im wesentlichen das gleiche Bild wie am Zwitterion des Methylorange. Die Ergebnisse sind aus Tabelle 5 Nr.48-52 und Fig.13 zu ersehen.

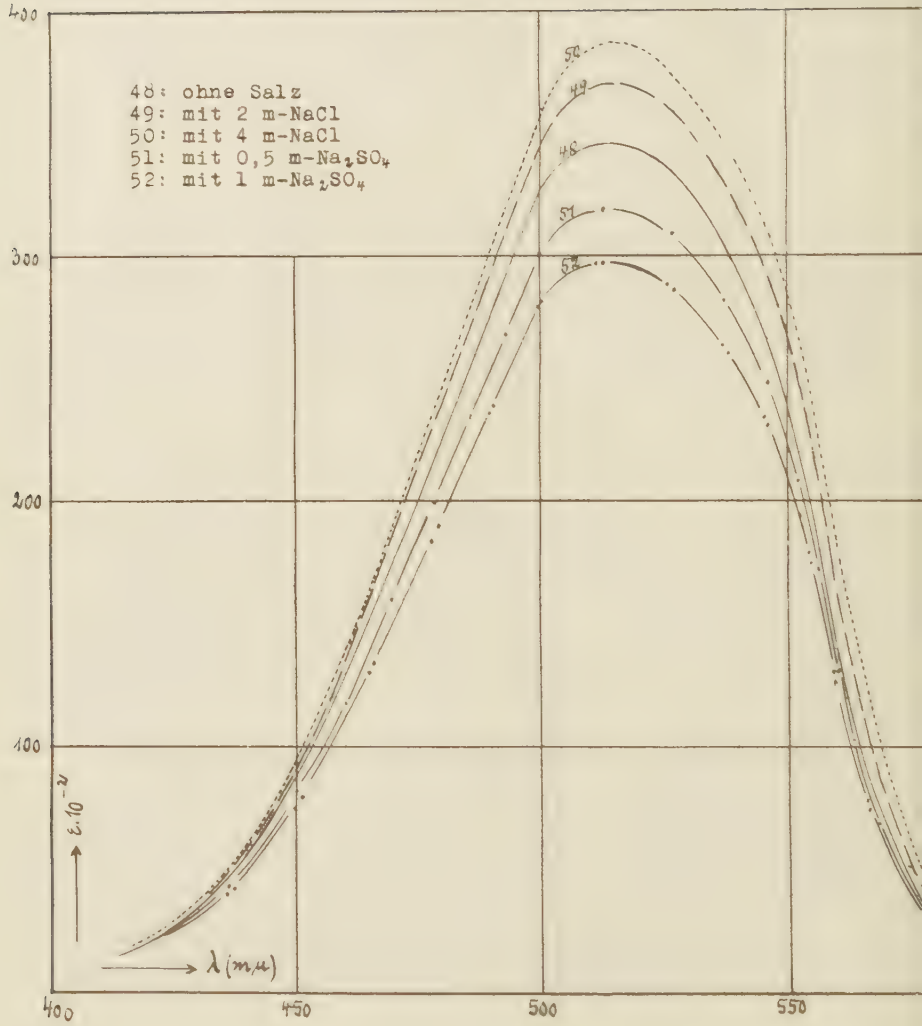
Tabelle 5.

Nr. ⟶	48	49		50	51	52
		0,1 n-HCl			0,2 n-HCl	
		NaCl			Na_2SO_4	
Elektrolyt	ohne Salz	2 molar		4 molar	0,5 molar	1 molar
$\lambda(m\mu)$		$\varepsilon \cdot 10^{-2}$				
420	20,6	20,6		22,3	20,6	20,6
436	45,6	47,1		49,2	43,2	41,3
450	87,6	91,2		93,6	81,7	76,5
478	218	229		235	199	187
489	271	287		294	-	-
500	327	345		356	301	281
513	346	370		386	319	297
527	335	359		374	309	288
546	266	294		313	248	234
560	138	162		181	131	125
578	31,2	37,5		44,2	29,4	28,9
λ (max)	514	515		515	513	513
$\varepsilon 10^{-2}$ (max)	346	371		387	319	297

NaCl erhöht die Farbtüchtigkeit, Na_2SO_4 erniedrigt sie, und zwar ist die absolute Erhöhung des Absorptionsmaximums durch NaCl grösser als beim Methylorange, während

Methylgelb. Grenzfarben

Figur 13



die Wirkung des Na_2SO_4 bei beiden Indikatoren etwa gleich ist. Die relative Veränderung ist für Methylgelb infolge seiner geringen Farbtüchtigkeit durch beide Salze höher als für Methylorange. Um sicher zu gehen, dass in den beiden Lösungen mit Na_2SO_4, das die Stufe der Salzsäure nach niederen Stufen (höheren Zahlenwerten) verschiebt, wirklich die rote Grenzfarbe erreicht ist, wurde 0,2 n-HCl als Grundlage verwendet und festgestellt, dass keine merkliche Verschiebung gegenüber dem mit 0,1 n-HCl gemessenen Wert mehr erfolgt (Abweichungen nicht über 2%).

c) Methylrot.

Beim Methylrot gestaltet sich die Untersuchung der Salzeinflüsse insofern etwas ungünstiger, als die Farbe des Zwitterions, wie für die salzfreie Lösung schon A. T h i e l und A. D a s s l e r gezeigt haben, auch bei Gegenwart von Salzen der direkten Messung nicht zugänglich ist. In höheren Stufen überdeckt ein zweiter Umschlag von der dem Zwitterion zukommenden blaustichig roten Farbe (Rot I) nach einem reineren Rot (Rot II) den ersten teilweise. Dieser Umschlag ist von A. T h i e l als Uebergang des Zwitterions zum Ampholytkation unter gleichzeitiger Ringbildung gedeutet worden. Die optische Analyse der fünf zunächst an salzfreien Lösungen gemessenen Isobathmen wurde nach der von A. T h i e l und A. D a s s l e r angegebenen Methode (1) durchgeführt. Als isosbestische Punkte für Rot I/Rot II wurden durch graphische Darstellung gefunden: 1) $\lambda_i = 428\,m\mu$; $\varepsilon_i \cdot 10^{-2} = 38$. 2) $\lambda_i = 521\,m\mu$; $\varepsilon_i \cdot 10^{-2} = 516$ (2). Zur Berechnung der Halbwertstufe Gelb/Rot I wurde nur der zweite isosbestische Punkt herangezogen, weil er sicherer bestimmt ist und eine genauere Berechnung gestattet. Durch graphische Interpolation wird für $\lambda = 521\,m\mu$ die Extinktion der gelben Grenzfarbe zu $\varepsilon \cdot 10^{-2} = 12$, die der Kurve $p_H = 4{,}94$ zu $\varepsilon \cdot 10^{-2} = 252$ gefunden. Der Umschlagsgrad 100 α (% Rot I) ergibt sich hieraus für Kurve $p_H = 4{,}94$ zu 47,7%, und die Halbwertstufe ist 4,90 (3).

Aus diesen Angaben lassen sich jetzt die Extinktionen für Rot I unter Hinzuziehung der gemessenen Werte für die gelbe Grenzkurve und für $p_H = 4{,}94$ berechnen aus Formel III, die nach ε_r aufgelöst, ergibt:

$$\varepsilon_r = \frac{\varepsilon_x - (1-\alpha)\,\varepsilon_g}{\alpha} = \varepsilon_{RI} \qquad (V)$$

---

1) A.T h i e l , A.D a s s l e r u.F. W ü l f k e n,l.c.S.64
2) Die in Anm.1 genannten Autoren finden: 1) $\lambda_i = 430\,m\mu$; $\varepsilon_i \cdot 10^{-2} = 48$. 2) $\lambda_i = 521\,m\mu$; $\varepsilon_i \cdot 10^{-2} = 524$.
3) Die in Anm.1 genannten Autoren finden: 4.92.

Nunmehr lässt sich auch die Halbwertstufe für Rot I/ Rot II berechnen, wenn als Rot II die Isobathme $p_H = 1{,}01$ angenommen wird; sie ergibt sich im Mittel zu 2,43. Das ist zwar insofern nicht ganz berechtigt, als in 0,1 n-HCl nur etwa 95-97% Rot I enthalten sind. Da aber die Extinktionsunterschiede der beiden roten Formen in keinem Ausschnitt des Spektralgebietes sehr gross sind, unterscheidet sich die wahre Grenzkurve von der angenommenen nur um Grössen, die die Messfehler nicht überschreiten. Gleichzeitig ist durch diesen Umstand die Tatsache erklärt, dass die Halbwertstufe für den Farbumschlag Rot I/Rot II nicht mit derselben Genauigkeit bestimmt werden kann wie bei anderen sich optisch stärker auswirkenden Umschlägen. Unter geeigneten Bedingungen lässt sich nach der weiter unten abgeleiteten Formel (VII) die Grenzkurve Rot II aus der Kurve Rot I und zwei Isobathmen des Umschlagsgebietes mit grosser Sicherheit berechnen. Die Mittel der nach dieser Methode aus den Isobathmen $p_H = 2{,}77$ und 1,01 einerseits und 2,00 und 1,01 andererseits berechneten Extinktionen für Rot II sind in Tabelle 6 in der untersten Reihe der ersten Horizontalspalte angegeben. Ein Vergleich mit Kurve 53 zeigt, dass die Unterschiede nur bei $\lambda = 560$ und 578 mμ ausserhalb der Messfehler liegen. Werden nun mit diesen Werten die Umschlagsgrade und daraus die Halbwertstufe berechnet, so ergibt sich $p_{H(1/2)} = 2{,}39$ (1). Für die Bestimmung beider Halbwertstufen ist darauf zu achten, dass Isobathmen, die alle drei Farbformen in messbaren Mengen nebeneinander enthalten, nicht zur Berechnung herangezogen werden dürfen.

In ganz derselben Weise wurde nun mit 2 molar NaCl-Lösungen verfahren (Tab.6 Nr.58-63), nur ergab sich hier, da im Umschlagsgebiet Gelb/Rot I zwei Isobathmen gemessen sind, die Möglichkeit, Rot I aus diesen und aus der gelben Farbe zu berechnen. Diese Bestimmungsmethode birgt insofern eine grössere Sicherheit in sich, als sich ein zufälliger Fehler in der Bestimmung des Umschlagsgrades an nur einer, höchstens zwei Stellen des Spektrums nicht auf die ganze Kurve auswirken kann.

Fasst man die Gleichungen (III) und (IV) zusammen, so erhält man:

$$\log \frac{\varepsilon - \varepsilon_g}{\varepsilon_r - \varepsilon} = p_{H(1/2)} - p_H \qquad (VI)$$

worin nur ε_r und $p_{H(1/2)}$ unbekannt sind. Auf zwei Wertepaare von ε und p_H angewendet, lassen sich beide Unbekannte berechnen. Es ergibt sich:

$$\log \frac{(\varepsilon_1 - \varepsilon_g)(\varepsilon_r - \varepsilon_2)}{(\varepsilon_r - \varepsilon_1)(\varepsilon_2 - \varepsilon_g)} = p_{H_2} - p_{H_1}$$

und nach ε_r aufgelöst:

$$\varepsilon_r = \frac{\varepsilon_2(\varepsilon_1 - \varepsilon_g) - \varepsilon_1(\varepsilon_2 - \varepsilon_g)\cdot\beta}{(\varepsilon_1 - \varepsilon_g) - (\varepsilon_2 - \varepsilon_g)\cdot\beta} \qquad (VII)$$

worin $\beta = \text{Num}\,(p_{H_2} - p_{H_1})$ ist.

1) nach A. Thiel u. A. Dassler: 2,33.

Methylrot mit 2 m-NaCl

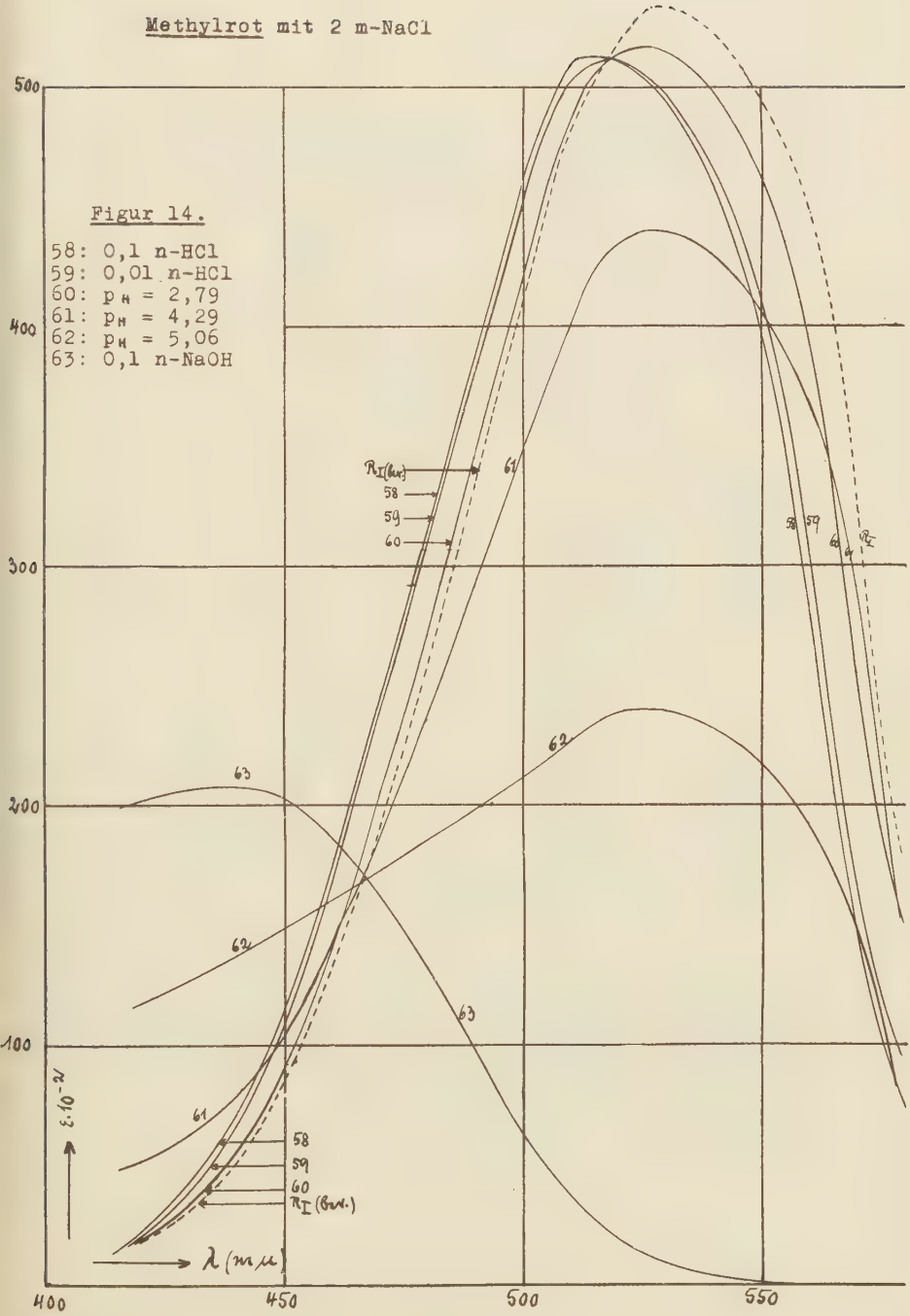


Tabelle 6. Methylrot.

Nr.	Elektrolyt: Salz	Puffer	p_H gem.	λ (mμ)	420	436	450	4
53. R_{II}	ohne	0,1n-HCl	1,01		21,6	57,5	115	1
54	"	0,01n-HCl	2,00		20,9	53,2	107	1
55.	"	Citratstufe	2,77	$\varepsilon.10^{-2}$	25,6	53,7	101	1
56.	"	"	4,94		116	130	145	1
57.G	"	0,01n-NaOH			199	200	192	1
R_I(ber).	"				*25	53	93	1
54a.	"	Rot I/Rot II	2,00	$100\,\alpha$	Gl.(VII) angew.auf:			
55a.	"	"	2,77	$\varepsilon.10^{-2}$	1)53 u.55; 2)54 u.55			
R_I(ber.)*	"				Mittelwerte: ⟶			1
58. R_I	2 m-	0,1n-HCl	0,69		22,6	57,8	114	1
59.	NaCl	0,01n-HCl	1,68		19,6	53,3	108	1
60.	"	Citratstufe	2,79	$\varepsilon.10^{-2}$	19,2	44,1	90,1	1
61.	"	"	4,29		51	71	105	1
62.	"	"	5,06		118	133	149	1
63.G	"	0,1n-NaOH			202	208	203	1
R_I 1)(ber)	"				16	40	82	1
R_I 2) "	"				21	43	85	1
59a.	"	Rot /Rot	1,68		-	-	81,2	
60a.	"	"	2,79	$100\,\alpha$	-	-	250	
61b.	"	Gelb/Rot I	4,29		83,4	83,1	83,1	
62b.	"	"	5,06		46,4	45,4	45,8	
64. R_I	1 m-	0,4n-HCl			-	-	-	1
65. R_{II}	Na_2SO_4	0,2n-HCl			-	-	111	1
66.	"	0,1n-HCl	1,70		22	55	109	1
67.	"	0,03n-HCl	2,26		-	-	-	1
68.	"	0,01n-HCl	2,77	$\varepsilon.10^{-2}$	-	52,6	95	1
69.	"	Citratstufe	4,37		82	99	123	1
70.	"	"	4,64		112	125	142	1
71.G	"	0,1n-NaOH			206	210	204	1
R_I(ber.)	"				*29	52	89	1
R_{II}(ber.)*	"				nach Gl.(VII) aus:			1
66a.	"	Rot /Rot		$100\,\alpha$	1)66 und 67			
67a.	"	"			2)66 und 68			
68a.	"	"						
Gewichte für den Umschlag Gelb/Rot I:					½	½	½	
" " " " RotI /Rot II:					-	-	½	½

Bemerkungen zu Tabelle 6:

Die zur Berechnung der Halbwertstufen Gelb/Rot I erforderlichen Angaben sind für die salzfreien Lösungen auf S.31, für die 2 m-NaCl enthaltenden auf S.36 angegeben. S.auch Zusammenstellung Ta

Die entsprechenden Angaben für die Lösung mit 1 m-Na_2SO_4 sind folgende: Isosbestische Punkte für:

Gelb/Rot I: $\lambda_i = 467\,m\mu$; $\varepsilon_i \cdot 10^{-2} = 165$

Rot I/Rot II: 1) $\lambda_i \sim 431\,m\mu$; $\varepsilon_i \cdot 10^{-2} \sim 43$

2) $= 519\,m\mu$; $\varepsilon_i \cdot 10^{-2} = 165$

							Mittel % Rot I 100 α	Rot I/Rot II $p_H(1/2)$	Mittel $p_H(1/2)$
78	500	513	527	546	560	578			
91	463	516	504	428	276	74			
87	449	510	510	447	316	105			
52	423	494	520	478	392	150			
80	218	244	254	239	208	82			
19	49,2	22,1	7,2	1,0	0	0			
48	403	488	524	502	436	172			
735	76,7	-	-	74,0	75,0	68,3	74,3	2,46	
264	33,3	-	-	31,5	27,5	22,4	29,7	2,40	2,43
93	46,5	-	-	42,5	27,1	6,8	→	→	2,39
92	461	513	501	425	281	85			
95	455	509	503	435	304	103			
58	420	500	517	479	394	159			
25	347	416	441	418	368	161			
83	210	233	240	224	192	85			
57	61,2	29,6	10,8	1,9	0,4	0			
43	405	496	530	504	440	194			
45	413	503	535	508	453	197			
881	89,3	-	-	88,0	85,7	83,4	86,6	2,49	
254	26,8	-	-	35,0	29,8	32,1	29,3	2,41	2,45
815	81,3	81,7	82,1	82,2	81,2	81,7	82,0	% Rot I	
427	43,7	42,9	43,7	43,8	42,2	43,2	43,9		
89	438	488	477	402	270	82			
82	428	478	472	399	273	85			
74	421	473	469	404	282	96			
62	406	468	471	420	321	120			
46	394	464	481	440	356	145			
09	280	326	341	320	280	125			
86	230	260	272	251	217	96			
34	58	28	10	2	0,4	0			
29	377	458	491	462	403	179			
81	431	-	-	394	258	82			
866	81,5	-	-	85,4	83,5	85,6	84,1	2,42	
534	53,7	-	-	61,8	56,6	60,8	59,7	2,43	
227	31,5	-	-	32,4	32,4	35,0	32,3	2,45	2,43
72	1	1	1	1	½	½			
1	1	-	-	1	1	½			

Kurve 69: $\varepsilon_{519} \cdot 10^{-2} = 337$; 69,4% Rot I.
Kurve 70: $\varepsilon_{519} \cdot 10^{-2} = 268$; 54,4% Rot I.
Kurve 71: $\varepsilon_{519} \cdot 10^{-2} = 18$.
Für Kurve 69 errechnet sich die Halbwertstufe zu 4,73,
für Kurve 70 zu 4,72.

Die Anwendung dieser Gleichung erfordert um so genauere Bestimmungen der p_H -Werte, je geringer die Stufendifferenz der beiden zur Berechnung benutzten Isobathmen ist, wenn die berechneten ε -Werte nicht wesentlich von den wahren abweichen sollen. Ist die Stufendifferenz gleich etwa 0,7 und verläuft eine von beiden im $\varepsilon - \lambda$-Diagramm nicht zu weit von der gesuchten Grenzkurve, so ist deren Bestimmung recht genau. Die Bedingungen sind für die Isobathmen 61 und 62 (Fig.14) erfüllt.

Die graphisch bestimmten isosbestischen Punkte sind folgende:

Gelb/Rot I: $\lambda_i = 467 m\mu$; $\varepsilon_i \cdot 10^{-2} = 169.$

Rot I/Rot II: 1) $\lambda_i \sim 416 m\mu$; $\varepsilon_i \cdot 10^{-2} \sim 16$

2) $\lambda_i = 518 m\mu$; $\varepsilon_i \cdot 10^{-2} = 514.$

Aus dem bei 518 $m\mu$ für die gelbe Grenzkurve (Tab.6 Nr.63) interpolierten Wert: $\varepsilon \cdot 10^{-2} = 21$ sowie aus den entsprechenden Werten für Kurve 62: $\varepsilon_{518} \cdot 10^{-2} = 238$ und 61: $\varepsilon_{518} \cdot 10^{-2} = 431$ errechnen sich die Umschlagsgrade zu 44,0 und 83,2% Rot I und die Halbwertstufe zu 4,95 und 4,98, im Mittel also 4,96. Die hieraus berechneten Mittelwerte für Rot I finden sich in Tabelle 6 unter R I_1, die nach Gleichung (VII) ermittelten unter R I_2. Diese letzteren lassen sich jetzt ihrerseits zur Bestimmung der Umschlagsgrade für die beiden Kurven 61 und 62 verwerten (61 b und 62 b). Sie müssen für jeden gemessenen Spektralausschnitt zu identischen Werten für die Halbwertstufe führen, da ja Gleichung (VII) unter der Voraussetzung abgeleitet ist, dass beide Isobathmen zum gleichen Umschlagsintervall gehören. Aus dem Mittel über das Gesamtspektrum errechnet sich dieses zu 4,95 in guter Uebereinstimmung mit dem oben gefundenen Wert 4,96.

Zur Bestimmung der zweiten Halbwertstufe kann hier ohne weiteres als Rot II die Isobathme mit 0,1 n-HCl (p_H = 0,69) dienen, da sie mindestens 98% Rot II enthalten muss. Für Kurve 59 und 60 wurden die Umschlagsgrade berechnet (59 a und 60 a). Das Mittel der hieraus bestimmten Halbwertstufe ist 2,45. Fig.14 gibt die graphische Darstellung der gemessenen Kurven, die berechnete Kurve Rot I ist gestrichelt gezeichnet.

Als zweites Salz wurde beim Methylrot wieder Na_2SO_4 und zwar in 1 molarer Lösung untersucht (Fig.15 und Tab.6 Nr.64-71). Die optische Analyse wurde in gleicher Weise wie in den beiden vorhergehenden Fällen durchgeführt, sodass hierzu nichts zu bemerken ist. Die zu den einzelnen Berechnungen erforderlichen Daten sind in Tabelle 6 unter "Bemerkungen" verzeichnet. Die Bestimmung von Rot I aus Kurve 69, 70 und 71 nach Gleichung (VII) ist verhältnismässig unsicher, da die Stufendifferenz ($p_{H_2} - p_{H_1}$) nur 0,27 beträgt. Immerhin ergeben sich beim Durchrechnen Werte, aus denen das Mittel der Halbwertstufe zu 4,68 gefunden wird, also in noch brauchbarer Uebereinstimmung mit

Methylrot mit 1 m-Na_2SO_4

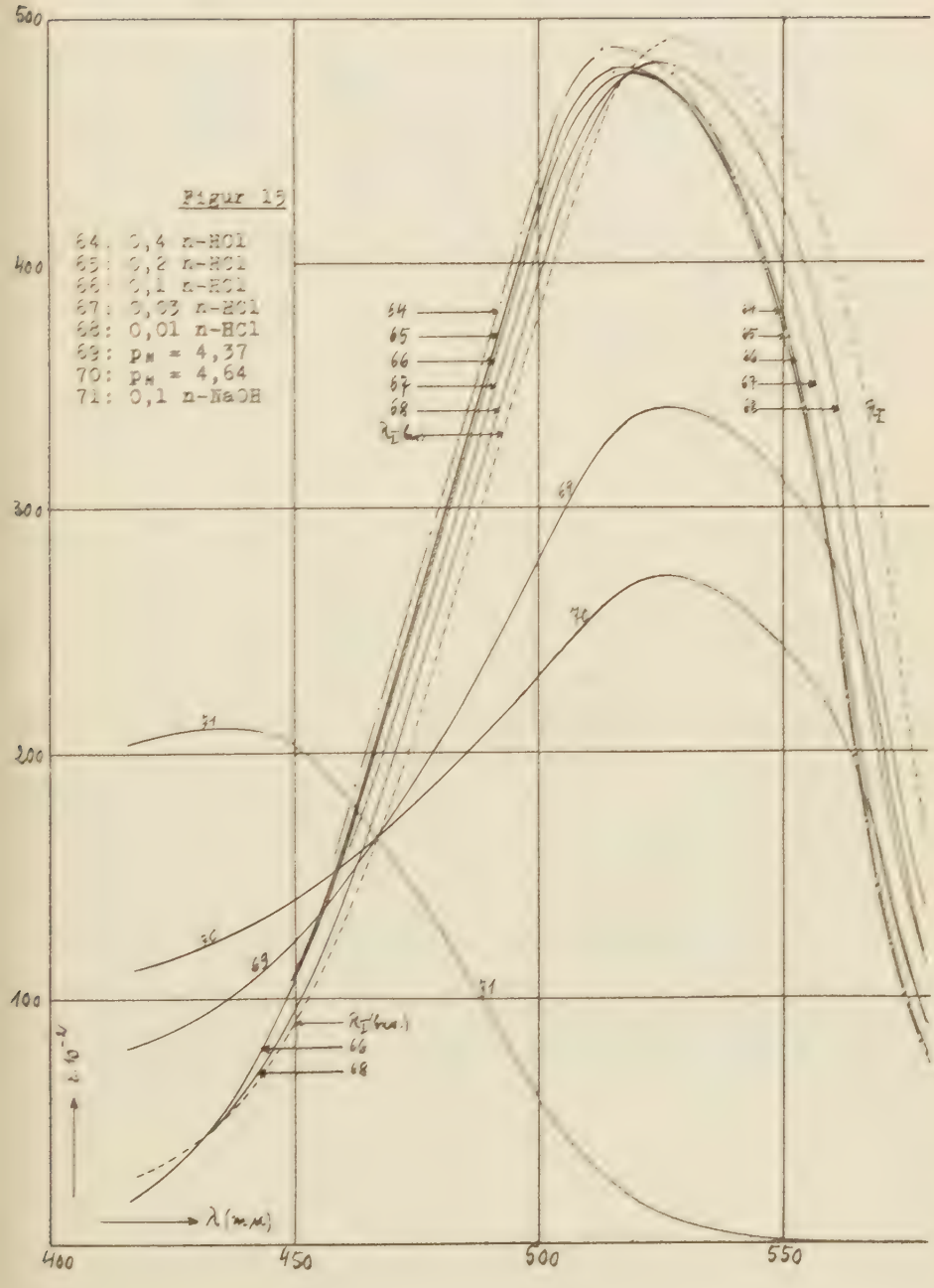


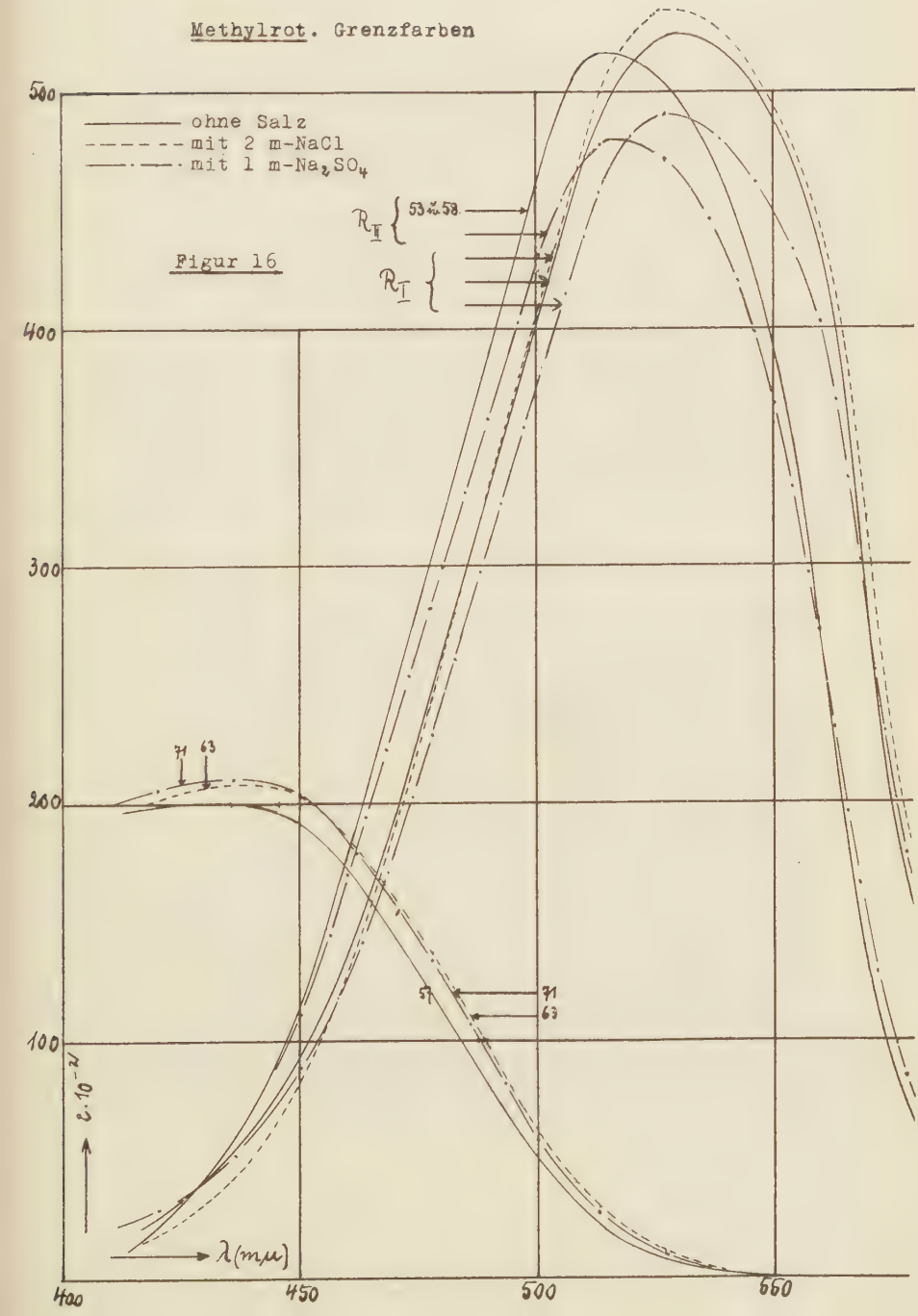
Tabelle 7. Methylrot.

Nr.	Elektrolyt	Lage der Maxima: Grenzfarbe	λ(mμ)	ε.10⁻²	Lage der isosb. Punkte: Umschlag	λ(mμ)	ε.10⁻²	Halbwertstufen: Gelb/Rot I	Rot I/Rot II
53-57	ohne Salz	Gelb	~430	201	Gelb/Rot I	465	162	4,90	
	"	Rot I	529	525	Rot I/Rot II	428	38		
	"	Rot II	516	518	"	521	516		2,39
58-63	2m-NaCl	Gelb	~436	208	Gelb/Rot I	467	169	4,96	
	"	Rot I	528	533	Rot I/Rot II	416	16		
	"	Rot II	516	516	"	518	514		2,45
64-71	1 m-Na_2SO_4	Gelb	~436	210	Gelb/Rot I	467	165	4,72	
	"	Rot I	528	490	Rot I/Rot II	431	43		
	"	Rot II	517	480	"	519	478		2,43

dem am isosbestischen Punkt bei 519mμ bestimmten Wert von 4,72. Dagegen war die Berechnung von Rot II nach Gleichung (VII) durchaus erforderlich, da Kurve 65 mit 0,2 n-HCl etwa nur eine Stufe von der Umschlagsmitte entfernt liegt, also noch etwa 9% Rot I enthalten wird, andererseits aber mit 0,4 n-HCl schon die Wirkung der HCl auf die Grenzfarbe Rot II spürbar wird. Obwohl diese Wirkung nur sehr schwach ist, schwanken doch die berechneten Werte der Umschlagsgrade infolge der an sich schon recht geringen Farbveränderung von Rot I nach Rot II derartig, dass sie zur Berechnung des Umschlagsintervalles nicht herangezogen werden können. Die Kurve geht nicht mehr durch den gemeinsamen Schnittpunkt. Die Werte für Rot II wurden wieder doppelt berechnet: erstens aus Kurve 66,67 und R I (ber.) und zweitens aus 66,68 und R I(ber.) Ihre Uebereinstimmung untereinander ist gut. 66 a, 67 a und 68 a gibt die berechneten Umschlagsgrade, das Mittel der Halbwertstufe ergibt sich daraus zu 2,45.

Das Gesamtergebnis der Untersuchungen an Methylrot lässt sich nun dahin zusammenfassen, dass die verschiedenen Einflüsse im wesentlichen denen bei Methylorange ähnlich sind. (s.Fig.16) Die Absorptionskurve des Anions wird durch NaCl und Na_2SO_4 sowohl nach längeren Wellen verschoben als auch ein wenig erhöht. Die Farbtüchtigkeit des Zwitterions wird durch NaCl im positiven, durch Na_2SO_4 im negativen Sinne beeinflusst ganz analog den beim Methylorange beobachteten Erscheinungen.

Methylrot. Grenzfarben



Figur 16

Dabei wird die schon dort besprochene Vermutung, dass mit der Beeinflussung der Farbtüchtigkeit eine Verbreiterung des Absorptionsbandes Hand in Hand geht, beim Methylrot dadurch gestützt, dass die Schnittpunkte der salzhaltigen Absorptionskurven mit den salzfreien hier schon deutlicher ins sichtbare Gebiet hineinrücken. Zwar sind die Kurven nur indirekt bestimmt und deshalb weniger genau als die gemessenen, trotzdem scheint die Annahme richtig zu sein, da auch die Lage der gemessenen Nachbarkurven darauf hinweist. Entsprechende Messungen im Ultraviolett könnten hierüber leicht Aufschluss geben.

Die Farbe des Ampholytkations erleidet durch NaCl keine messbaren Veränderungen (Kurve 53 und 58 fallen aufeinander), während Na_2SO_4 dessen Farbtüchtigkeit etwa ebenso schwächt wie die des Zwitterions.

Die Säureempfindlichkeit des ersten Umschlags des Methylrot wird durch 2 n-NaCl nur um etwa 0,06 Stufen grösser gegenüber der salzfreien Indikatorlösung und durch 1 m-Na_2SO_4 wird sie sogar von $p_{H(\frac{1}{2})}$ = 4,90 bis 4,72 geringer, während beim Methylorange in allen Fällen eine Erhöhung der Säureempfindlichkeit festgestellt wurde. In Tabelle 7 sind alle optisch wichtigen Daten zusammengestellt.

d) Azobenzol-p-sulfosäure.

Tabelle 8.

Nr.	72	73	74	75
	ohne Salz		2 m-NaCl	
	0,1n-HCl	0,01n-NaOH	0,1n-HCl	0,01n-NaOH
$\lambda_{m\mu}$	$\varepsilon.10^{-2}$			
420	11,1	11,2	11,0	11,4
430	11,4	-	-	-
436	11,1	11,2	11,0	11,3
450	9,12	9,25	9,24	9,26
462	6,72	6,79	6,90	6,80
478	4,10	4,10	4,00	4,20
489	2,65	2,65	2,62	2,75
500	1,65	1,58	-	1,66
513	0,84	0,83	-	0,92
527	0,38	0,37	-	0,47
546	0,13	0,12	0,10	0,15
560	0,01	0,01	-	-

Die Messungen an dieser Substanz, die nach den Untersuchungen von A. T h i e l und A. D a s s l e r keine Indikatoreigenschaften besitzt, ergaben lediglich, dass ein

Einfluss von Salz (2 m-NaCl) weder in alkalischer noch saurer Lösung nachweisbar ist. Die Resultate der Messungen sind aus Tabelle 8 zu ersehen. Ein Versuch, die grossen Absorptionsunterschiede in rein wässriger Lösung zu erklären, die D a s s l e r s und meine Werte ergeben, wurde nicht unternommen.

5. Chemische Reaktionen und Löslichkeitsbeeinflussungen.

Nitrate konnten für genaue Untersuchungen nicht verwendet werden, da sie in saurer Lösung (0,1 n-HCl) verhältnismässig rasch die Azoindikatoren durch Oxydation zerstören. Damit entfielen eine ganze Reihe an sich recht geeigneter leicht löslicher Salze für die Bestimmung der Umschlagsmitten. Die Annahme, dass die Entfärbung durch Nitrit verursacht werden könnte, erwies sich als unrichtig, da auch die mit Harnstoff einige Zeit gekochten Lösungen dieselben Erscheinungen zeigen, während Harnstoff allein keinerlei Veränderungen bewirkt. Auch Salpetersäure allein lässt die Lösungen abblassen, sodass die Anwesenheit geringer Mengen freien Chlors in diesem Fall nicht für die Reaktionen verantwortlich gemacht zu werden braucht. Chlorate entfärben desgleichen sehr rasch.

Trotzdem ist es durchaus möglich, alle diese Salze in saurer Lösung der Messung zugänglich zu machen , falls dies notwendig erscheint. Zum Teil lässt sie sich wahrscheinlich dadurch ermöglichen, dass sie rasch nach dem Füllen der Absorptionsgefässe vorgenommen wird, oder aber in Fällen, in denen die Entfärbungsgeschwindigkeit hierfür zu gross ist, dadurch, dass der zeitliche Verlauf der Reaktion optisch verfolgt und der Anfangswert der Extinktion durch Extrapolation auf die Zeit Null bestimmt wird.

Um Anhaltspunkte über die L ö s l i c h k e i t s v e r ä n d e r u n g e n durch Salzzusätze zu bekommen, wurden einige Löslichkeitsbestimmungen an Methylorange, das zumal in alkalischer Lösung bei hohen Salzkonzentrationen leicht ausgeflockt wird, mit NaCl verschiedener Konzentrationen ausgeführt. Zu diesem Zweck wurde soviel Methylorange (Natriumsalz, fest) in dem zu untersuchenden Elektrolyten durch Erwärmen in Lösung gebracht, dass sich beim Abkühlen auf die Temperatur des Thermostaten allmählich ein feiner Niederschlag bildete. Diese Lösung wurde mehrere Tage in geschlossenen Gefässen im Thermostaten belassen, dann mittels Glasfritte direkt in eine Pipette hinein abfiltriert und die Konzentration optisch bestimmt. Durch Abhebern oder Filtrieren durch Membranfilter wurden dieselben Resultate erhalten. Als Kontrolle wurde jeweils ein

zweiter Ansatz vor dem Hineinbringen in den Thermostaten einige Stunden durch Eiswasser gekühlt, damit sich das Gleichgewicht auch von tieferer Temperatur her einstellte. Für die Messungen bei 13°C war ein Kühlschrank verwendet worden, der grösseren Temperaturschwankungen unterworfen war (∓ 1°C) als der Thermostat (∓ 0,1°C). Das verwendete destillierte Wasser war vorher ausgekocht worden, für 100 ccm wurden drei Tropfen 0,1 n-NaOH hinzugefügt, um sicher zu gehen, dass der Indikator nur in der gelben Form vorlag. Löslichkeitsbestimmungen in verschiedenen Stufen wurden nicht vorgenommen.

Tabelle 9.

Löslichkeit von Methylorange.

a) in ca 10^{-4} n-NaOH bei verschiedenen Temperaturen.

Temp.	Löslichkeit (Mol/Liter)	Mittel
13°	$8{,}18 \cdot 10^{-3}$	
	$8{,}45 \cdot 10^{-3}$	
	$7{,}68 \cdot 10^{-3}$	$0{,}81 \cdot 10^{-2}$
20°	$1{,}16 \cdot 10^{-2}$	
	$1{,}21 \cdot 10^{-2}$	
	$1{,}21 \cdot 10^{-2}$	
	$1{,}24 \cdot 10^{-2}$	$1{,}20 \cdot 10^{-2}$
31°	$1{,}94 \cdot 10^{-2}$	
	$1{,}96 \cdot 10^{-2}$	$1{,}95 \cdot 10^{-2}$

b) in NaCl-Lösungen verschiedener Konzentration bei 20°C:

2 m-NaCl	$2{,}56\ 10^{-5}$	(Mol/Liter)
3 m-NaCl	$1{,}05\ 10^{-5}$	"
4 m-NaCl	$4{,}7\ 10^{-6}$	"

Man sieht aus Tabelle 9, dass in salzfreien Lösungen die Löslichkeitszunahme mit steigender Temperatur etwa 5 bis 6% pro °C beträgt, und dass die Löslichkeit bei gleicher Temperatur durch 4 m-NaCl etwa auf 1/2500 des in salzfreien Lösungen gemessenen Wertes herabgedrückt wird.

Im Laufe der Untersuchungen an Magnesiumsalzen wurden durch Verfolgen der Ausflockungsreaktion bis zu ihrem Endpunkt noch einige Löslichkeitsbestimmungen ausgeführt, ohne dass auf Temperaturkonstanz besonderer Wert gelegt wurde (Zimmertemperatur). Die gefundenen Zahlen, die infolgedessen bei dem hohen Temperaturkoeffizienten der

Loslichkeit keinen Anspruch auf grosse Genauigkeit machen dürfen, seien hier kurz angeführt. 1 m-$MgCl_2$ liess in Stufe 6,5 (NaOH) die Anfangskonzentration($4 \cdot 10^{-6}$ molar) des Methylorange im Laufe von 24 Stunden auf $2,5 \cdot 10^{-6}$ molar zurückgehen, weiterhin änderte sich die Konzentration nicht mehr. In einer Citratstufe 3,36 (Kurve 32), die etwa 40% gelbe Form enthielt, blasste die Indikatorfarbe ($c_g = 4 \cdot 10^{-6}$) durch 1 m-$MgCl_2$auch nach 36 Stunden nicht ab. Das steht im Einklang mit der oben gefundenen Löslichkeit von $2,5 \cdot 10^{-6}$ molar, da die Konzentration an gelber Form nur $1,6 \cdot 10^{-6}$ molar war. Durch 2 m-$MgCl_2$ und 2 m-$MgSO_4$ wird jede Lösung, die nur eben messbare Mengen des Indikators an gelber Form enthält, fast vollstandig entfärbt, sodass sich Löslichkeitsbestimmungen kaum ausführen lassen. 1 m-$MgSO_4$ bewirkt einen Rückgang in der Konzentration der gelben Indikatorform nach einigen Tagen auf $1,3 \cdot 10^{-6}$ molar. Bei der letzten Bestimmung war die Temperatur etwas niedriger als gewöhnlich, sodass nicht sicher feststeht, dass die Löslichkeit in 1 m-$MgSO_4$ wirklich etwa nur halb so gross ist wie in 1 m-$MgCl_2$.

Hiermit sind nun die möglichen Einflüsse von Salzen auf Indikatoren noch keineswegs erschöpft. Reaktionsbeschleunigungen, die den schon lange bekannten Neutralsalzwirkungen auf die Zuckerinversion, Esterverseifung u.dergl. ganz ähnlich sind, treten auch an Indikatoren überall da auf, wo diese irgendwelche chemische Reaktionen eingehen. Zum Beispiel wird - wie einige orientierende Versuche gezeigt haben - die bei dem Sulfonphthalein Bromphenolblau in tieferen Stufen bekannte Abblassreaktion durch Salze katalysiert, und ebenso wird die Geschwindigkeit der Reaktion zwischen Azoindikatoren und Salpetersäure durch sie beeinflusst. Doch soll auf diese Erscheinungen hier nicht näher eingegangen werden.

6. Diskussion der Messergebnisse.

A. Uebersicht.

a) Die Grenzfarben. Die gelbe Grenzfarbe von Methylorange und o-Methylrot erfährt eine geringe bathochromatische Verschiebung, und die Extinktion wird durch geringe Salzzusätze ein wenig erhöht, geht aber durch weitere Zusätze wieder zurück (s.Tab.4 unter NaCl).

Die rote Grenzfarbe erleidet keine spektrale Verschiebung, ihre Farbtüchtigkeit wird durch Chloride stets erhöht, durch Sulfate erniedrigt.

b) Die Halbwertstufe wird in den beiden untersuchten Fällen durch Zufügen von Chlorid stets erniedrigt ($p_{H(\frac{1}{2})}$-Wert vergrossert). Bei Uebergang von Chlorid zu äquivalenten

Mengen Sulfat erfolgt eine Veränderung im umgekehrten Sinne, die aber beim Methylorange nicht ausreicht, die Halbwertstufe zu erhöhen. Die Differenz beträgt bei beiden Indikatoren 0,24 Stufen. Diese Veränderung bedeutet eine Verstärkung ihrer basischen Natur durch Chlorid. Die Abschwächung der Basennatur beim Uebergang von Chlorid zu Sulfat geschieht bei beiden Indikatoren im gleichen Verhältnis. Die Halbwertstufe für den zweiten Umschlag des Methylrot wird durch Salz kaum beeinflusst.

B. Versuch einer Deutung.

Es erhebt sich nun die Frage, wie die in vorstehender Arbeit beobachteten Salzwirkungen erklärt werden können.

a) Die Absorptionsänderungen der reinen Grenzfarben auf Aenderungen von Gleichgewichtszuständen zwischen verschieden stark farbigen Indikatorformen zurückzuführen - ein an sich sehr naheliegender Gedanke -, erweist sich bei näherer Ueberlegung als unmöglich. Wollte man nämlich z.B. annehmen, dass sich das Anion in salzfreier Lösung aus einem unabhängig von der Stufe konstanten Gemisch einer hydratisierten und einer anhydrischen Form zusammensetzt, und dass dieses Gleichgewicht durch die Gegenwart von Neutralsalzen verschoben wird, so liessen sich die Versuchsresultate nur unter der weiteren Annahme erklären, dass einer von beiden Formen eine gegen die zweite in Richtung der λ-Achse verschobene farbtüchtigere Absorptionskurve zukäme. Da man nun vermuten kann, dass die hydratisierte Form mit wachsender Salzkonzentration abnimmt, wäre ihr nach den Messungsergebnissen die kurzwelligere Absorptionsbande zuzuordnen. Dies wäre an sich durchaus denkbar, doch müssten, sofern nicht noch eine weitere Beeinflussung hinzukommt, alle gemessenen gelben Grenzfarben durch einen gemeinsamen Schnittpunkt hindurchgehen. Dies ist aber mit Sicherheit nicht der Fall. Daher kann die oben gemachte Voraussetzung die optischen Befunde nicht erklären. Auch die Annahme, dass ein chinoid konstituiertes Anion in Salzlösungen auftritt, das in salzfreien Lösungen nach A. Thiel, A. Dassler und F. Wülfken (1) in messbaren Mengen nicht existieren kann, vermag zur Klärung nicht beizutragen. Man dürfte nämlich auch hier einen allen Salzen gemeinsamen isosbestischen Punkt erwarten, der etwa mit dem des Umschlags Gelb-Rot zusammenfallen müsste.

Die rote Grenzfarbe des Methylorange wird sich nach den Darstellungen der eben erwähnten Forscher (2) höchstens aus dem chinoiden und azoiden Zwitterion zusammensetzen. Auch die Absorptionsänderungen der roten Grenzfarbe können

1) l.c. S.53.
2) l.c. S.81.

nicht durch Gleichgewichtsveränderungen zwischen diesen beiden Formen erklärt werden, da nach den Messungen von A. T h i e l und O. P e t e r (1) in salzfreien Lösungen der roten Grenzform höchstens ein Gelbgehalt von 6% möglich ist; infolgedessen könnte also im Höchstfalle eine Erhöhung der Farbtüchtigkeit der roten Form um 6% erwartet werden, während durch 2 m-$AlCl_3$ eine Extinktionssteigerung bei 513 mμ von $479 \cdot 10^2$ auf $530 \cdot 10^2$, d.i. um mehr als 10%, gemessen wurde.

Man sieht aus diesen Ueberlegungen, dass tatsächlich viel verwickeltere Verhältnisse vorliegen, als es bei oberflächlicher Betrachtung scheinen möchte. Eine rein chemische Theorie wird kaum imstande sein, die Grenzfarbenänderungen zu erklären, und man ist daher genötigt, nach anderen Ursachen für die beobachteten optischen Effekte zu suchen. Da scheint es das Nächstliegende zu sein, wenn man physikalische Deutungen für derartige Erscheinungen heranzieht.

Die Tatsache, dass auch dort Absorptionsänderungen auftreten können, wo chemische Reaktionen nach unseren heutigen Anschauungen nicht anzunehmen sind, ist schon längere Zeit bekannt. Schon im Jahre 1912 wurde von H. C. J o n e s (2) durch Untersuchungen an Neodymchlorid festgestellt, dass mit wachsender Konzentration der Lösung die Breite der Absorptionslinien und -banden zunimmt. Auch die zahlreichen Untersuchungen H. v. H a l b a n s sprechen dafür, dass die vor allem von F. W e i g e r t und K. F a j a n s vertretene Ansicht, nach der nicht nur chemische Reaktionen, sondern schon die bloße Gegenwart anderer Stoffe einen Einfluss auf den Charakter des Absorptionsspektrums ausüben können, zu Recht besteht. W e i g e r t (3) erklärt die Wirkungen durch Aenderung des Verhältnisses derjenigen Molekeln oder Atomgruppierungen, die Elektronen abgeben, zu denen, die diese aufnehmen. Wird das Verhältnis der "Fänger" zu den "Gebern" grösser, so tritt eine Verschiebung der Bande nach Rot ein, im umgekehrten Fall nach Violett. Nach den Anschauungen von K. F a j a n s (4) werden die Elektronenhüllen von Ionen - er betrachtet vor allem Anionen, weil bei diesen erfahrungsgemäss die zu besprechenden Erscheinungen ausgeprägter sind als bei Kationen - durch die von entgegengesetzt geladenen Ionen bewirkten Anziehungskräfte so stark deformiert und aufgelockert, dass die Elektronen bereits unter der Wirkung

---

1) Z.f.anorg.u.allgem.Chem. 173,173 (1928.
2) Phys.Z. 13,649 (1912.
3) Z.f.phys.Ch. 101,434 (1922.
4) Naturwissenschaften 11,165 (1923); Phys.Z.23,31 (1924).

langwelligeren Lichtes Quantensprünge auszuführen vermögen als in ihrem Normalzustand. Mit dieser Deformationstheorie stehen die Ergebnisse von K.F. H e r z f e l d (1), der bei den Untersuchungen an festen Salzen der seltenen Erden mit steigender Temperatur Breiterwerden der Absorptionsbanden findet, und die Erscheinungen als Starkeffekt deutet, in bestem Einklang. Sie gibt dem Befund von F a j a n s, wonach sich die optischen Veränderungen desto stärker bemerkbar machen, je geringer die Entfernung zwischen den sich gegenseitig beeinflussenden Ionen wird, eine schöne Bestätigung, da mit Erhöhung der Temperatur infolge der stärkeren Wärmeschwingungen die Ionen im Krsiatll näher aneinander herankommen werden, und so die Intensität der elektrischen Felder und damit die Deformierung zunehmen wird. Die entwickelten Anschauungen können qualitativ die bisherigen Beobachtungen an den einfachsten anorganischen Verbindungen gut erklären, sind aber noch keineswegs in der Lage, in quantitativer Hinsicht irgendwelche Aussagen zu machen. Dazu fehlt die Kenntnis der zur Berechnung erforderlichen energetischen Grössen. Aber auch schon die Uebertragung der qualitativen Gesetzmässigkeiten auf kompliziertere Verbindungen dürfte auf Schwierigkeiten stossen, da z.B. H. v. H a l b a n und J. E i s e n b r a n d (2) durch Salzlösungen Absorptionsverschiebungen der Nitratbande nach beiden Richtungen hin festgestellt haben. Daher können auch meine Messungen an den Ampholytanionen, die ausschliesslich bathochromatische Verschiebungen unter dem Einfluss der Salze ergeben - also durchaus in dem Sinne, den die Theorie erwarten lässt - , nicht als eine Bestätigung der erwähnten Theorien angesehen werden, zumal da die von A. T h i e l und W. S p r i n g e m a n n (3) an denselben Stoffen gefundenen Bandenverschiebungen durch Alkohol im entgegengesetzten Sinne liegen als die Theorie verlangt. Die interionischen Kräfte nehmen gemäss der Gleichung von C o u l o m b mit fallender Dielektrizitätskonstante zu, daher müsste für gleiche Ionenkonzentration die Deformation in alkoholischen Lösungen grösser sein als in wässrigen, und dementsprechend sollte in Alkohol die Absorptionsbande bei längeren Wellen liegen als im Wasser, während gerade der entgegengesetzte Einfluss gefunden wurde. Die Annahme, dass der Einfluss der Dielektrizitätskonstante durch Zurückgehen der Gesamtionenkonzentration überkompensiert wird, ist sicherlich nicht zulässig, da die hypsochromatische Verschiebung durch Alkohol weit grösser ist als die in entgegengesetzter Richtung selbst durch die kon-

---

1) Phys.Z. 22,544 (1921).
2) Z.f,phys.Ch. 132,401 (1928) und 146,294 (1930).
3) Z.f.anorg.u.allgem.Ch. 176,69 (1928).

zentriertesten wässrigen Salzlösungen (1).

Fragt man nun nach dem Ort der Einwirkung von Salzen auf die Molekeln der Indikatoren, so lässt sich zunächst aus dem Versuchsmaterial schliessen, dass ein Einfluss auf die Substituenten des Benzolkerns, der nicht die Dimethylamidogruppe trägt (H, SO_3H, COOH), nur von sehr untergeordneter Bedeutung sein kann, da die Absorption der verschiedenen Typen von Indikatoren durch gleiche Salzzusätze fast die gleiche Veränderung erfährt. Ferner lehrt das Ergebnis der Untersuchung an Azobenzol-p-sulfosäure, die sich als vollkommen unempfindlich gegen Salzzusatz erwies, dass auch eine Beeinflussung der chromophoren Gruppe -N=N- keine grosse Rolle spielt. Dieser Befund ist zunächst schwer verständlich, da man annehmen sollte, dass die spektralen Verschiebungen der gelben Grenzfarben durch eine Beeinflussung derjenigen Gruppierung bewirkt werden, die das eigentlich chromogene Zentrum der Indikatoren darstellt. Die zahlreichen Untersuchungen von A. T h i e l und seinen Mitarbeitern (2) an Azoindikatoren zeigen aber, dass Beeinflussung der auxochromen Gruppe ($-NH_2$) (Substitution) genügt, starke spektrale Veränderungen hervorzurufen. Zur Erklärung der besprochenen Absorptionsänderungen bleibt also lediglich die Annahme einer Beeinflussung der Dimethylamidogruppe übrig, falls sich nicht doch noch für andere Derivate der Azobenzol-p-sulfosäure Farbveränderungen ergeben.

---

1) Sollten die starken Bandenverschiebungen der gelben Formen trotz obiger Darlegungen durch chemische Veränderungen zu erklären sein, so liesse sich vielleicht der Azoneinfluss im Sinne einer Anlagerungsreaktion - Anlagerung wäre sowohl am Amidostickstoff als auch an der Stickstoffdoppelbindung möglich - deuten analog der schon oben in wässriger Lösung für möglich erachteten Gleichgewichtsverschiebung von der anhydrischen zur hydratisierten Form. Für diese Annahme würde ein Befund von H. L e y (Z.f.angew.Ch. 43,321 (1930)) sprechen, der an $CuSO_4$ feststellte, dass die hydratisierte Form eine hypsochromatischere Absorption besitzt als die Anhydridform. Das Auftreten der blauen Farbe bei der Anlagerung von Wasser wird durch Hereinrücken einer ultraroten Absorptionsbande in den sichtbaren Teil des Spektrums bewirkt.

2) A. T h i e l , A. D a s s l e r und F. W ü l f k e n, l.c. - A. T h i e l und F. W ü l f k e n , Z.f.anorg. u.allgem.Ch. 136,393 (1924).
A. T h i e l und O. P e t e r , l.c.

Die verschiedenen Einflüsse auf die roten Formen lassen sich aus dem vorliegenden Versuchsmaterial kaum erklären, werden wohl aber ebenfalls auf eine Beeinflussung der auxochromen Gruppe zurückzuführen sein.

b) Um die Halbwertstufenverschiebungen zu erklären, sei zunächst auf den Mechanismus der Reaktionen zwischen den einzelnen Indikatorformen eingegangen.

Nach N. B j e r r u m (1) ist der erste, meist von Gelb nach Rot verlaufende Umschlag der Azoindikatoren durch die Gleichung:

$$A^- + H_2O \rightleftharpoons H^+A^- + OH^-$$

charakterisiert, der zweite durch:

$$H^+AH \rightleftharpoons H^+A^- + H^+$$

wenn A^-, H^+A^- und H^+AH entsprechend bedeuten: Ampholytanion, -zwitterion und -kation. Danach kommen also dem Anion die Funktionen einer Base, dem Kation die einer Säure zu, und die entsprechenden Dissoziationskonstanten sind gegeben durch:

$$K_B = \frac{[H^+A^-]\cdot[OH^-]}{[A^-]} = \frac{[H^+A^-]\cdot K_W}{[A^-]\,[H^+]} \qquad (VIII)$$

$$K_S = \frac{[H^+A^-]\cdot[H^+]}{[H^+AH]} \qquad (IX)$$

Nehmen wir nun mit J.N. B r ö n s t e d (2) an, dass Säuren als wasserstoffhaltige Verbindungen zu definieren sind, die, unabhängig von ihrem Ladungszustand, bestrebt sind, Protonen abzugeben, und Basen als solche, die Protonen aufzunehmen vermögen, so ergibt sich, dass gemäss den Gleichungen:

$$A^- + H^+ \rightleftharpoons H^+A^- \qquad \text{(1.Umschlag)}$$

$$H^+A^- + H^+ \rightleftharpoons H^+AH \qquad \text{(2.Umschlag)}$$

das Zwitterion saure und basische Funktionen hat. Seine Protonenaffinität ist kleiner als die des Anions, aber grösser als die des Kations. Deshalb ist es gegen das Anion eine Säure und gegen das Kation eine Base. Fasst man nun für den ersten Umschlag das Zwitterion als Säure gegenüber dem Anion auf, so ergibt sich die Säurekonstante:

$$K_A = \frac{[A^-]\cdot[H^+]}{[H^+A^-]} = \frac{K_W}{K_B} \qquad (X)$$

Auf diese Weise fällt der Umweg über die Wasserkonstante K_W (s.Gl.VIII) weg, und der negative Logarithmus von K_A kann direkt in die p_H -Skala eingereiht werden. Die Konstante

---

1) Z.f.phys.Ch. 104,147 (1923).
2) Rec.Trav.chim.Pays-Bas 42,718 (1923).
s.auch Z.f.angew.Ch. 43,229 (1930).

für den zweiten Umschlag bleibt unverändert. Für die Betrachtungen des Salzfehlers, soweit er nicht durch Grenzfarbenänderungen bedingt ist, spielt bei Azoindikatoren der erste Umschlag eine wichtige Rolle. Deshalb sei der Ausdruck (X) hier näher diskutiert. Die entsprechenden Ueberlegungen lassen sich dann auch für den zweiten Umschlag anstellen. K_A wird nur dann eine wirkliche Konstante sein, wenn die Symbole in eckigen Klammern die aktiven Massen bedeuten, Da diese in sehr verdünnten Lösungen den Konzentrationen gleichgesetzt werden dürfen, gilt für diesen Grenzfall:

$$K_c = \frac{c_{A^-} \cdot c_{H^+}}{c_{H^+A^-}} \qquad (XI)$$

Beim Uebergang zu konzentrierterem Lösungen sind die in das Gleichgewicht eingehenden Konzentrationen jeweils mit den entsprechenden Aktivitätskoeffizienten zu multiplizieren, wenn K weiter konstant bleiben soll. Es ist:

$$K_a = \frac{c_{A^-} \cdot c_{H^+} \cdot f_{A^-} \cdot f_{H^+}}{c_{H^+A^-} \cdot f_{H^+A^-}} . \qquad (XII)$$

Während also die Grösse von K_c konzentrationsabhängig ist, ist K_a eine wirkliche thermodynamisch begründete Konstante, die durch Extrapolation von K_c auf die Konzentration Null gegeben ist. Durch Division von Gleichung (XI) in Gleichung (XII) ergibt sich:

$$\frac{f_{A^-}}{f_{H^+A^-}} = \frac{K_a}{K_c \cdot f_{H^+}} \quad \text{oder:}$$

$$\lg f_{A^-} - \lg f_{H^+A^-} = \lg K_a - \lg (K_c \cdot f_{H^+}) = -(p_{H(1/2)_0} - p_{H(1/2)_1}) = p_{H(1/2)_1} - p_{H(1/2)_0} \qquad (XIII),$$

wenn $p_{H(1/2)_0}$ die Halbwertstufe der salzfreien und $p_{H(1/2)_1}$ die der salzhaltigen Lösung ist. Die Zahlenwerte für die Halbwertstufen von Methylorange sind in allen Fällen mit Salzzusätzen höher als in salzfreien Lösungen. Danach muss also der Aktivitätskoeffizient des Anions im Gebiet hoher Konzentration grösser sein als der des Zwitterions. Dieses Ergebnis steht in bestem Einklang mit den Löslichkeitsbestimmungen. Nur im Falle des Methylrot in 1 m-Na_2SO_4-Lösung ist nach den Messungen zu erwarten, dass der Aktivitätskoeffizient des Anions kleiner ist als der des Zwitterions.

Von E. G ü n t e l b e r g und E. S c h i ö d t (1) liegen Bestimmungen von K_c an Methylorange bei Gegenwart von NaCl vor. Um diese auf Halbwertstufen umrechnen und mit meinen Resultaten vergleichen zu können, ist die Kenntnis der entsprechenden Aktivitätskoeffizienten des Wasserstoffions erforderlich. Diese sind durch meine Potentialmessungen an 0,1 n-HCl bei Gegenwart von NaCl annähernd bekannt. Es ist: $f_{H^+} = a_{H^+}/c_{H^+}$. Da $c_{H^+} = 0{,}1$ und $-\lg a_{H^+} = p_H$(gem.), so ist f_{H^+} zu berechnen. Sein Logarithmus wird etwa = 1-p_H(gem.) sein. Diese Annahme wird desto sicherer richtig sein, je höher die Salzkonzentration ist, zumal da die Diffusionspotentiale von HCl und NaCl in entgegengesetztem Sinne liegen,

1) Z.f.phys.Ch. 135,393 (1928).

sodass sie sich in 3 bis 4 m-NaCl fast aufheben.

Die oben erwähnte Umrechnung ergibt die Halbwertstufen: in 3 m-NaCl:3,84, in 4 m-NaCl: 3,99, sie stimmen also gut mit den von mir gefundenen Halbwertstufen 3,86 und 3,96 überein.

Die Aktivitätskoeffizienten beider Indikatorformen lassen sich aus den Löslichkeits- und Halbwertstufenbestimmungen errechnen, falls der Aktivitätskoeffizient des Natriumions bekannt ist. Es muss sein:

$$a_{Na^+} \cdot a_{A^-} = c_{Na^+} \cdot c_{A^-} \cdot f_{Na^+} \cdot f_{A^-} = L$$

Im Falle des Methylorange ist bei 20°C $L = (1{,}2 \cdot 10^{-2})^2$ (s.S.42) Macht man die Annahme, dass sich die Aktivitätskoeffizienten der einzelnen Ionen in konzentrierten 1,1-wertigen Salzlösungen nicht wesentlich unterscheiden, so kann man für f_{Na^+} die in Lewis und Randall: "Thermodynamik"(1929) S.302 für 25°C angegebenen Werte für f_{NaCl} einsetzen. Die Voraussetzung wird sicher nicht genau erfüllt sein, doch sollen im folgenden die Aktivitätskoeffizienten des Anions auf dieser Grundlage berechnet werden. Dann lassen sich auch die des Zwitterions unter Anwendung der Gleichung (XIII) bestimmen.

Tabelle 10.

c_{NaCl} (Mol/Ltr.)	f_{Na^+}	c_{A^-} (Mol/Ltr.)	f_{A^-} (ber.)	$\Delta p_{H(H_2)}$	f_{HA^-}
0	1	$1{,}2 \cdot 10^{-2}$	(1)	0	1
1	0,650	10^{-4} (extrap.)	2,2	0,15	1,5
2	0,661	$2{,}56 \cdot 10^{-5}$	4,3	0,24	2,4
3	0,704	$1{,}05 \cdot 10^{-5}$	6,5	0,47	2,2
4	0,765	$4{,}7 \cdot 10^{-6}$	10,2	0,57	2,7

Tabelle 10 gibt die Resultate. Man sieht, dass die Aktivitätskoeffizienten des Zwitterions in hohen Konzentrationen wesentlich hinter denen des Anions zurückbleiben.

Für entsprechende Bestimmungen an Methylrot musste etwas anders vorgegangen werden, da die Löslichkeit des Natriumsalzes in reinem Wasser mit 0,87 Mol pro Liter zu hoch gefunden wurde, als dass der Aktivitätskoeffizient auch nur annähernd gleich 1 gesetzt werden könnte.

Durch Fällen einer fast mit Natronlauge neutralisierten Methylrotlösung mittels Silbernitrat wurde das schwerlösliche Silbersalz hergestellt. Um es vom überschüssigen freien Methylrot und von etwa noch anhaftenden geringen Mengen Silbernitrat zu befreien, wurde der Niederschlag mehrfach mit Alkohol und Wasser digeriert und die Löslichkeit des so gewonnenen Silbersalzes bei 18°C zu $4{,}8 \cdot 10^{-4}$ Mol pro Liter bestimmt.

In einer wässrigen Lösung, die sowohl das Silbersalz als auch das Natriumsalz des Indikators als Bodenkörper enthielt, wurde die Silberionenaktivität durch eine Konzentrationskette folgender Zusammensetzung gemessen:

$$\overset{+}{Ag}\left|\begin{matrix}AgNO_3\\0{,}01n\end{matrix}\right|\begin{matrix}KNO_3\\ges.\end{matrix}\left|\begin{matrix}\text{Silber-Methylrot}\\\text{Natrium-Methylrot}\end{matrix}\right\}\text{ gesättigt }\Big|\overset{-}{Ag}$$

Die Potentialdifferenz betrug 236 mV. Unter der Annahme, dass die Aktivität der 0,01 n-$AgNO_3$-Lösung gleich 0,01 sei (1), errechnet sich a_{Ag^+} zu $8{,}1\cdot10^{-7}$. Nun ist aber:

$$a_{Ag^+}\cdot a_{A^-} = (\text{Löslichkeit in Wasser})^2 \quad \text{und}$$

$$a_{A^-} = \frac{(4{,}8\cdot10^{-4})^2}{8{,}1\cdot10^{-7}} = 0.284\,.$$

Dieser Wert a_{A^-} kann als a_{oA^-} unmittelbar in die Gleichung des Löslichkeitsproduktes für die rein wässrige Lösung des Natriumsalzes eingesetzt werden, da die geringe Menge Anion, die vom Silbersalz stammt, vernachlässigt werden kann. Es ist nun für eine Lösung mit überschüssigem Natriumchlorid:

$$c_{Na^+}\cdot f_{Na^+}\cdot c_{A^-}\cdot f_{A^-} = a_{oNa^+}\cdot a_{oA^-}\,.$$

Die Löslichkeit des Natriumsalzes in 2 m-NaCl wurde zu $3{,}53\cdot10^{-2}$ bestimmt. Kennt man die Aktivität des Natriumions für die gesättigte Lösung des reinen Methylrotsalzes (also a_{oNa^+}), so lässt sich f_{A^-} für die NaCl-haltige Lösung berechnen. Macht man die Annahme, dass $a_{oNa^+} = a_{oA^-}$ ist, so berechnet sich f_{A^-} folgendermaßen:

$$f_{A^-} = \frac{(a_{oA^-})^2}{c_{Na^+}\cdot f_{Na^+}\cdot c_{A^-}} = \frac{(0.284)^2}{2{,}0\cdot0{,}661\cdot3{,}53\cdot10^{-2}} = 1{,}73\,.$$ [2]

Diese Annahme liefert allerdings vermutlich nur einen unteren Grenzwert. Mit gleicher Berechtigung kann man auch a_{oA^-} gleich der mittleren Aktivität eines anderen 1,1 wertigen Salzes, z.B. des NaCl, gleicher Konzentration setzen und würde damit wahrscheinlich die obere Grenze für f_{A^-} finden. Der Aktivitätskoeffizient für 0,87 m-NaCl-Lösung ergibt sich durch graphische Interpolation der von L e w i s und R a n d a l l (l.c. S.302) angegebenen Werte zu 0,656. a_{Na^+} wäre danach: 0,656·0,87 und

$$f_{A^-} = \frac{0.284\cdot0{,}656\cdot0{,}87}{2\cdot0{,}661\cdot3{,}53\cdot10^{-2}} = 3{,}5\,,$$

also doppelt so hoch wie oben.

Der Aktivitätskoeffizient des Zwitterions ergibt sich entsprechend den Berechnungen an Methylorange für Metylrot zu 1,5 resp. 3,1 ($\Delta p_{H(1/2)} = 0{,}06$). Da der zweite Umschlag durch 2 m-NaCl kaum beeinflusst wird, muss der Aktivitätskoeffizient des Kations gleich dem des Zwitterions sein.

---

1) Die dadurch bedingte Ungenauigkeit liegt im Bereich der übrigen Versuchsfehler.
2) wegen des Wertes für f_{Na^+} s.S.50.

7. Praktische Folgerungen.

Von all den hier besprochenen Einflüssen auf Indikatoren, die man wohl zweckmässiger mit "Elektrolytfehler" statt wie üblich mit "Salzfehler" bezeichnen wird, kommt für maßanalytische Zwecke - wenigstens bei den untersuchten Azoindikatoren - die Beeinflussung der Grenzfarben und die Verschiebung der Halbwertstufen praktisch auch für genaueste Titrationen kaum in Frage. Ein grösserer Fehler dürfte zweifellos in den meisten Fällen durch Stufenverschiebungen schlecht gepufferter Lösungen unter dem Einfluss von Salzen bedingt sein. Und auch bei gut gepufferten Lösungen hat sich gezeigt, dass die Stufenverschiebung in den untersuchten Fällen grössere Beträge annimmt als die Aenderung der Halbwertstufen. Da die erste dieser beiden Elektrolytwirkungen die Indikatorfarbe nur mittelbar und ganz allgemein beeinflusst und keine individuelle Indikatoreigenschaft darstellt, sondern je nach Art und Zusammensetzung der Lösung quantitativ und qualitativ ganz verschiedene Effekte hervorruft, rechnet man ihn nicht zu dem eigentlichen Salzfehler an Indikatoren.

Tabelle 11.

Salz	Kurve	$\lambda \longrightarrow$	500	513	527 mμ	Δp_H Mittel
2 m-NaCl	15	α_1 *	45,8	45,7	45,4	
	(p_H = 3,80)	α_2	51,3	50,4	49,2	
		Δp_H	+0,10	+0,08	+0,07	+0,08
	14	α_1	21,4	20,8	20,8	
	(p_H = 4,30)	α_2	27,2	25,8	24,2	
		Δp_H	+0,14	+0,12	+0,09	+0,12
4 m-NaCl	22	α_1	44,5	44,7	44,8	
	(p_H = 4,04)	α_2	52,0	51,2	50,3	
		Δp_H	+0,13	+0,11	+0,10	+0,11
1 m-Na_2SO_4	28	α_1	60,6	59,8	59,9	
	(p_H = 3,03)	α_2	52,6	53,2	53,8	
		Δp_H	-0,14	-0,12	-0,11	-0,12

* Die Werte für α_1 sind aus Tabelle 3 entnommen, die für α_2 ergeben sich durch Rechnen mit den Extinktionswerten der Grenzkurven in salzfreier Lösung.

Für die Auswertung der Eigenschaften der Indikatoren als Elektrolyte ergibt sich nach der Zusammenstellung in Tabelle 11 in Gegenwart von Salzen mit aller Deutlichkeit, dass die Grenzfarbenänderungen wohl zu berücksichtigen sind. Um die Umschlagsgrade und damit die Halbwertstufen

in konzentrierten Salzlösungen zu berechnen, dürfen also die Grenzfarben der salzfreien Lösungen nicht zugrundegelegt werden, wenn man nicht Fehler begehen will, die die übrigen Messfehler erheblich überschreiten. Viele Autoren haben bei kolorimetrischen Bestimmungen diese Vorsichtsmaßregeln nicht berücksichtigt. Auf diese Weise können leicht Fehler von 0,1 bis 0,2 Stufen entstehen, wie an dem Beispiel des Methylorange mit NaCl und Na_2SO_4 in dem für das menschliche Auge empfindlichsten Spektralgebiet aus Tabelle 11 zu ersehen ist.

=======

Die vorstehende Untersuchung wurde vom Sommersemester 1927 bis zum Wintersemester 1929/30 im Physikalisch-chemischen Institut der Universität Marburg ausgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. A. T h i e l , unter dessen Leitung die Arbeit entstand, sage ich für die vielseitigen Anregungen und die bereitwillige Unterstützung, die er mir in jeder Beziehung zuteil werden liess, aufrichtigen Dank.

Für wertvolle Ratschläge bin ich den Herren Privatdozent Dr. E. B a a r s und Dr. R. D i e h l zu Dank verpflichtet.

Lebenslauf.

Am 20. März 1902 wurde ich, G ü n t h e r C o c h , Sohn des Forstmeisters Robert Coch und seiner Ehefrau Henriette geb. Jacobi, in Stützerbach bei Ilmenau geboren. Ich besitze die thüringische Staatsangehörigkeit und bin evangelischen Bekenntnisses.

Von Ostern 1908 ab besuchte ich die Volksschule in Marksuhl bei Eisenach, nachdem mein Vater dorthin versetzt war, und darauf das humanistische Gymnasium in Schleusingen, das ich Ostern 1922 mit dem Zeugnis der Reife verliess. Danach studierte ich Chemie an den Universitäten Frankfurt, München und Jena. In Jena bestand ich das erste Verbandsexamen am 10.März 1925, die Ergänzungsprüfung in physikalischer Chemie am 28. Juli 1926, und das zweite Verbandsexamen am 23.Februar 1927. Seit Sommersemester 1927 war ich mit der vorliegenden Arbeit im Physikalisch-chemischen Institut der Universität Marburg beschäftigt.

Meine akademischen Lehrer waren die Herren Professoren und Dozenten

in Frankfurt: Hellinger, Lorenz, Wachsmuth;
in München: Herzfeld, Hönigschmidt, Paul, Prandtl, W.Wien, Willstätter;
in Jena: Eller, Gutbier, Hüttig, Linck, Schneider, M.Wien, Winkelmann;
in Marburg: Baars und Thiel.

Ihnen allen bin ich zu aufrichtigem Danke verpflichtet.

Druck von Omnityple-Ges., Nachf. L. Zechnall, Stuttgart.